ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

71. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

EINUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 386 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1931

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 4. August 1931.

Seite

H. Seemann und **K. F. Schotzky,** Elektronenreflexion in Metallröntgenröhren mit Hohlanode und Hohlkathode. Mit 27 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1931) 1

Heinrich Mandel, Über dynamische (quantentheoretische) Erweiterung des Relativitätsprinzips. (Eingegangen am 18. Mai 1931) 26

N. N. Malov, Die Permeabilität der Ferromagnetika in hochfrequenten elektromagnetischen Feldern. Mit 5 Abbildung. (Eingegangen am 8. Juni 1931.) 30

W. Kast, Anisotrope Flüssigkeiten („Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1931.) 39

Erik Ekefors, Vakuumfunkspektren von Kalium und Calcium im Gebiete 100 bis 1100 Å. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1931.) 53

S. Frisch, Zur Hyperfeinstruktur in den Spektren einiger Elemente. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1931). 89

O. Dahl und **J. Pfaffenberger,** Anisotropie in magnetischen Werkstoffen. (Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der A. E. G.) Mit 8 Abbild. (Eingegangen am 9. Juni 1931) 93

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Die Konstanz der Dielektrizitätskonstanten bei extrem hohen Feldstärken. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1931) 106

Nils Ryde, Über den Einfluß elektrischer Felder auf die Linien des ultravioletten Neonspektrums (Ne I und Ne II). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1931) 124

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 15. August 1931.

K. S. Krishnan, Das magnetische Verhalten von Ammoniummanganosulfat-Hexahydrat bei niedrigen Temperaturen. (Eingegangen am 2. Juni 1931) 137

Ig. Tamm, Die verallgemeinerten Kugelfunktionen und die Wellenfunktionen eines Elektrons im Felde eines Magnetpoles. (Eingegangen am 26. Juni 1931) 141

Max Bötzkes, Zur Teilabsorption von Röntgenstrahlung. (Aus dem Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 2. Juli 1931) 151

Seite

Carl Leiss, Über die bei Monochromatoren für das Ultraviolett erreichbare spektrale Reinheit. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1931) 156

Carl Leiss, Bemerkungen zu der Mitteilung von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott. (Eingegangen am 3. Juli 1931) 161

J. Solomon, Nullpunktsenergie der Strahlung und Quantentheorie der Gravitation. (Eingegangen am 27. Mai 1931) 162

V. F. Hess und **W. S. Pforte,** Über die solare Komponente der Ultrastrahlung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1931) 171

Alfred Coehn und **Hans Jürgens,** Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. II. Widerstandsmessungen. Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1931) 179

H. Bethe, Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette. (Eingegangen am 17. Juni 1931) 205

F. Seidl, Das Zustandekommen und die Beeinflussung der fallenden Charakteristik des Schwingkristalls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1931) 227

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Der Astonsche Dunkelraum. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1931) 238

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Eine neue Erscheinung im Dunkelraum der Glimmentladung. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1931) 246

E. Fermi, Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1931) 250

K. Kreielsheimer, Zur Messung des Widerstandes von Drähten bei Hochfrequenz. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1931) . . . 260

L. Rosenfeld, Zur korrespondenzmäßigen Behandlung der Linienbreite. (Eingegangen am 1. Juli 1931) 273

Berichtigung 278

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 29. August 1931.

Konrad Meyer und **A. Güntherschulze,** Kathodenzerstäubung in Quecksilberdampf bei sehr geringen Drucken. (Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Ges.). Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1931) 279

R. Gebauer und **H. Rausch von Traubenberg,** Über die Abhängigkeit der Intensität und Linienschärfe der Starkeffektkomponenten von H_γ von der Feldstärke. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1931) 291

L. Vegard, Die Kristallstruktur von N_2O_4. (Eingegangen am 2. Juli 1931) 299

Wilhelm Schütz, Über den Zusammenhang von Linienabsorption und Helligkeit einer Spektrallinie. Mit 4 Abbild. (Eingegangen am 22. Juni 1931) 301

Seite

P. Lukirsky, A. Sosina, S. Wekschinsky und **T. Zarewa,** Versuche über die Eigenschaften der Atomschichten. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1931) 306

S. Rijanoff, Photoelektrische Eigenschaften der unter der Wirkung von Wasserstoffatomen geänderten Kaliumoberfläche. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1931) 325

P. I. Lukirsky und **S. W. Ptizyn,** Über die Absorption des metastabilen und ionisierten Stickstoffs durch Magnesium. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1931) 339

T. Hori und **A. Okazaki,** Die magnetische Rotationsdispersion des Schwefels im Lösungszustand. Mit 5 Abbild. (Eingegangen am 16. Juni 1931) 350

P. N. Ghosh und **G. N. Bali,** Die ultravioletten Banden des Phosphoroxyds. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1931) 362

F. Regler, Neue Methode zur Untersuchung von Faserstrukturen und zum Nachweis von inneren Spannungen an technischen Werkstücken. (Wissenschaftliche Mitteilung aus der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen.) Mit 12 Abbild. (Eingegangen am 3. Juli 1931) 371

W. Linnik, Eine Methode zur Untersuchung der Aberrationen von photographischen Objektiven. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 2. Juni 1931) 389

J. Kikoin und **Ibrahim Fakidow,** Halleffekt in flüssigen Metallen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1931) 393

V. S. Vrkljan, Versuch einer einfachen Theorie der Röntgenspektren auf wellenmechanischer Grundlage. (Eingegangen am 14. Juli 1931) . . . 403

H. Neufeldt, Bemerkungen zu meiner Arbeit: Über die Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente, gemessen mit dem Elektronenzählrohr. (Eingegangen am 4. Juli 1931) 412

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 3. September 1931.

H. Schüler und **J. E. Keyston,** Eine Bemerkung über Intensitätsänderungen von Hyperfeinstrukturlinien. (Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juli 1931) 413

Gerhard Liebmann, Die Gesamtstrahlung einiger Oxyde. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1931) 416

Max Steenbeck, Eine neue Form des Geigerschen Spitzenzählers. (Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckert-Werke zu Berlin-Siemensstadt.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1931) 422

Giulio Racah, Zur Theorie der Hyperfeinstruktur. (Eingegangen am 16. Juli 1931) 431

L. v. Hámos und **P. A. Thiessen,** Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper. (I. Mitteilung.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1931) 442

Seite

J. A. Prins, Zur Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Ionenlösungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1931) 445

Börje Svensson, Beiträge zu den Versuchen, den Starkeffekt in Bandenspektren experimentell nachzuweisen. (Eingegangen am 8. Juli 1931) 450

R. J. Lang und **R. A. Sawyer,** Das erste Funkenspektrum des Indiums, In II. (Eingegangen am 11. Juli 1931) 453

O. Reinkober, Zur Frage der Beeinflußbarkeit der radioaktiven Zerfallsgeschwindigkeit durch γ-Strahlen. (Nach Versuchen gemeinsam mit K. Doll.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1931) 460

L. Vegard, Mischkristallbildung in Molekülgittern durch Austausch der Moleküle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1931) 465

D. P. Ray-Chaudhuri, Druckverschiebung des Curiepunktes in Nickel. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1931) 473

Takeo Hori, Das Emissionsspektrum des Natriumhydrids. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1931) 478

H. Bauer, Verwendung des Spitzenzählers bei Messungen äußerer lichtelektrischer Wirkung. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1931) 532

H. Schulz, Refraktometrische Messungen an Planparallelplatten. (Eingegangen am 19. Juli 1931) 551

Walter Mindt, Vorschlag zu Versuchen über die Mitführung von Energiestrahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Juli 1931) 552

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 19. September 1931.

Martin Kersten, Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften des Nickels von den elastischen Spannungen. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerks der Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.) Mit 28 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1931) . . 553

J. B. Green und **John Wulff,** Der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur des Thallium II. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1931) 593

Zenji Nishiyama, Über den elektrischen Widerstand des Kohlenstoffs. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1931) 600

G. P. Ittmann, Zur Theorie der Störungen in Bandenspektren. Mit 5 Abbild. (Eingegangen am 1. Juli 1931) 616

Lydia Inge und **Alexander Walther,** Elektrische Entladungen in Steinsalz. (Mitteilung aus dem Physikalisch-Technischen Institut in Leningrad.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1931) 627

Ernst Reeger, Experimentaluntersuchungen über Magnetophotophorese. (Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1931) 646

P. Selner, Experimentaluntersuchungen über Elektrophotophorese. (Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1931) 658

Seite

Erika Wilflinger, Über die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität und vom Gasdruck. (Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.) Mit 9 Abbild. (Eingegangen am 9. Juni 1931) 666

K. Butkow, Absorptionsspektren einiger Quecksilber- und Kadmiumhalogenide im Dampfzustand. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1931) 678

E. Fermi und **F. Rasetti,** Über den Ramaneffekt des Steinsalzes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Juli 1931) 689

Barbara Schmidt, Über die Kristallstruktur des Holzes. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1931) 696

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 26. September 1931.

W. Boas und **E. Schmid,** Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. III. Aluminium. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1931) 703

Herbert Fröhlich, Der Schroteffekt nach der Quantenmechanik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1931) 715

B. Trumpy, Die kontinuierliche Absorption in Lithium- und Natriumdampf. Experimentelle und theoretische Untersuchungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1931) 720

G. A. Lindsay, Über die Feinstruktur in der K-Absorptionskante von Kalium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1931) 735

Egil A. Hylleraas, Über die Elektronenterme des Wasserstoffmoleküls. [Aus Chr. Michelsens Institut in Bergen (Norwegen).] Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juli 1931) 739

N. S. Akulov, Über magnetische Strukturanalyse. I. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1931) 764

Jenö Barnóthy und **Magdalene Forró,** Das Wesen der Ultrastrahlung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1931) 778

N. Kremenewsky, Über die Bandenabsorption des Quecksilberdampfes im äußersten Ultraviolett. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1931) 792

S. Rafałowski, Über dauernde Veränderungen bei der Fluoreszenz des Hämatoporphyrins. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1931) . . . 798

Janina Parys, Über die Resonanzserien des Wismutdampfes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Juli 1931) 807

M. Rózsa und **P. Selényi,** Über eine experimentelle Methode zur Prüfung der Proportionalität der trägen und gravitierenden Masse. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 27. Juli 1931) 814

Z. Klemensiewicz und **Frl. Z. Wąsowicz,** Die Herstellung von empfindlichen Vakuumthermoelementen und Vakuumthermorelais durch kathodische Zerstäubung. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Juli 1931) 817

Autorenregister 821

Elektronenreflexion in Metallröntgenröhren mit Hohlanode und Hohlkathode.

Von **H. Seemann** und **K. F. Schotzky** in Freiburg i. Br.

Mit 27 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Die bisher bekannten Messungen des Elektronenstromes in Röntgenröhren sind in Glasröntgenröhren gemacht worden, deren Feldverteilung infolge der unberechenbaren Aufladung und Strömung auf der Glaswand inkonstant ist und sich der Berechnung und Messung entzieht. In Metall-Röntgenröhren, sowohl den meistgebräuchlichen mit Hohlanode als auch denen mit Hohlkathode, bei denen der gesamte Entladungsraum ausschließlich von Metallwänden umgeben ist, bilden sich dagegen genau definierte elektrische Felder aus, die zuverlässige Schlüsse auf die Bahnen der reflektierten Elektronen zulassen. Die Stromverteilung in diesen Röhren verschiedener Ausführung und Schaltung wurde unter Benutzung von platten-, ring- und zylinderförmigen Sonden zum Gegenstand der Messungen gemacht. Es ergab sich, daß in den Röhren mit Hohlanode über 50%, also etwa derselbe Betrag von reflektierten Elektronen aus dem Brennfleck heraus reflektiert wird, wie bei den Glasröntgenröhren, sei es, daß es sich um regulär reflektierte Primärelektronen oder um sekundäre Photoelektronen handelt. Da die Höchstgeschwindigkeit dieser reflektierten Elektronen nach den Spektralmessungen von Lorenz um 8% niedriger ist als die Primärgeschwindigkeit und die mittlere Geschwindigkeit der langsameren reflektierten Elektronen gleichfalls merklich niedriger ist als die dem primären Röntgenspektrum entsprechenden, so wird die Gesamtenergie der reflektierten Elektronen auf etwa 40% der einfallenden Energie geschätzt. Ganz anders war das Resultat bei Metallröntgenröhren mit Hohlkathode. Hier gelang es nicht, mehr als 30% der reflektierten Strahlung experimentell zu erfassen. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, daß das Feld in Hohlkathoden-Röntgenröhren der Reflexionsrichtung der Elektronen an allen Stellen ihrer Bahn entgegengerichtet ist und derart wirkt, daß die unter spitzen Winkeln gegen die Einfallsrichtung reflektierten Elektronen stark zusammengedrängt werden und entweder ganz in den Brennfleck zurückfallen oder doch in so großer Nähe, daß sie von den benutzten Sonden nicht aufgefangen werden konnten. Mit einer Anzahl Lochkameraaufnahmen von Brennflecken der verschiedensten Art und auch vom gesamten Innern einer Metallröntgenröhre, das im Lichte der primären und sekundären Röntgenstrahlenerregung leuchtet, werden die gewonnenen Resultate illustriert.

Glas-Röntgenröhren. Über die Reflexion des Kathodenstrahlbündels in technischen Glas-Röntgenröhren für medizinische Zwecke sind mehrfach in der Literatur allgemeine technische Angaben gemacht worden. Die vom Brennfleck reflektierten und wieder auf die Antikathode zurückgeworfenen Elektronen erzeugen eine weichere Strahlung auf der Antikathode um den Brennfleck herum bis weit auf den Stiel hinauf. Man hat

diese für diagnostisch-medizinische Aufnahmen oft sehr störende Nebenstrahlung daher „Stielstrahlung" genannt.

Die ersten orientierenden Messungen wurden 1917 von H. Seemann[1]) und von W. D. Coolidge und C. N. Moore[2]) veröffentlicht. Die letzteren fanden, daß die Härte der Stielstrahlung nur wenig geringer ist als die Brennfleckstrahlung ($4^1/_2$ Benoist gegen 5 Benoist) und die Intensität der Strahlung, die von der Rückseite der bekannten keulenförmigen Coolidge-Wolframantikathode mit schrägem Brennfleckspiegel ausgeht, etwa 10 bis 12% der Vorderseite beträgt. Genauere Messungen wurden von Hausser, Bardheln und Heisen[3]) gleichfalls an einer medizinischen Röntgenröhre mit keulenförmiger Coolidge-Wolframantikathode ausgeführt. Sie umhüllten die Antikathode auf Vorschlag von H. Küstner mit einem isolierten Tantalzylinder mit verschiedenen Ausschnitten, der durch ein Milliamperemeter mit der Anode verbunden war und so diejenige reflektierte Elektronenstrahlung aufzufangen vermochte, die bei Nichtvorhandensein des Zylinders auf die Mantelfläche der Wolframkeule auffällt.

Sie fanden, daß der Strom, den diese reflektierte Strahlung mit sich führt, bei einer Betriebsspannung von 5 kV eff. 51% des Gesamtstroms betrug und bei einer solchen von 20 bis 100 kV eff. etwa 43%. Auch sie bestätigten, daß die Stielstrahlung nur wenig weicher als die Brennfleckstrahlung ist.

Diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf die Mantelfläche der Wolframkeule. Die auf den Brennfleckspiegel in der Umgebung des Brennflecks zurückfallenden Elektronen wurden von den Messungen nicht erfaßt. In den vorliegenden Messungen wurde dieser Anteil von uns zu 24% gemessen. Es ist aber zu berücksichtigen, daß der Brennfleck der obigen Verfasser wahrscheinlich größer war als der unsrige und wohl auch die Abstände zwischen Kathode und Antikathode größer waren, so daß eine andere, für die Zerstreuung der reflektierten Elektronen günstigere Feldverteilung vorhanden war. Sicher war es auch von großem Einfluß für die Zahl der in großem Bogen reflektierten Elektronen, daß der Antikathodenspiegel ihrer Wolframkeule schräg abgeschnitten war. Wir möchten daher die auf den Brennfleckspiegel zurückfallende Strahlung bei den obigen

---

[1]) H. Seemann, Ann. d. Phys. **53**, 482, 1917.

[2]) W. D. Coolidge u. C. N. Moore, Gen. El. Rev. April 1917, 272 und X-Ray studies, Gen. El. Company, Schenectady, N. Y., Oktober 1919. S. 95.

[3]) K. W. Hausser, A. Bardheln u. G. Heisen, Fortschr. a. d. Gebiet d. Röntgenstr. **35**, 636, 1926.

Verfassern mit etwa 10% schätzen, so daß in Übereinstimmung mit unseren Messungen insgesamt bis zu 55% reflektierte Elektronen herauskäme.

Wir wollen im folgenden unter „reflektierte Elektronen" alle diejenigen verstehen, die aus dem Brennfleck herauskommen und nach beliebigen Bahnen endgültig wieder in das Metall eintreten ohne zu berücksichtigen, ob es sich um tatsächlich reflektierte Primärelektronen oder um Photoelektronen handelt und ob die Reflexion einmalig oder mehrmals erfolgt ist, bis die den erstmalig aus dem Brennfleck herausgeschleuderten Elektronen innewohnende kinetische Energie verbraucht ist. Mit anderen Worten, es soll zunächst nur die durch die Reflexionserscheinung hervorgerufene Verbreiterung der Strombahn über einen großen Teil der Anodenoberfläche messend verfolgt werden. Erst in zweiter Linie soll der Mechanismus der Energieabgabe, d. h. deren räumliche und zeitliche Verteilung erörtert werden.

Auch die obigen Verfasser (l. c. S. 2, Anm. 3) haben sich orientierend mit der energetischen Frage befaßt, indem sie die von den reflektierten Elektronen erzeugte Röntgenstrahlung ionometrisch mit der vom Brennfleck ausgehenden Strahlung verglichen ohne Berücksichtigung des Härteunterschieds und der Absorption in der Glaswand der Röhre. Sie fanden, daß die von der Mantelfläche ausgehende Strahlung etwa 30% der Ionisation hervorruft, wie die Brennfleckstrahlung einschließlich der gesamten vom Brennfleckspiegel ausgehenden sekundären Strahlung. Rechnet man letztere entsprechend den obigen Schätzungen mit 5 bis 8% der Gesamtstrahlung, so ergäbe sich für die gesamte Strahlung außerhalb des Brennflecks etwa 35% der Ionisationswirkung in einer der üblichen technischen Ionisationskammern. Berücksichtigt man den Härteunterschied, so würde man jedenfalls auf eine Energie von weniger als 30% der Gesamtenergie kommen. Das bedeutete, daß die primären Kathodenstrahlen etwa 70%, vielleicht auch 75% ihrer Energie beim erstmaligen Auftreffen auf die Antikathode verlieren. Läßt man aber auch die stärkere Absorption der weicheren Strahlung in der Wand der Röntgenröhre nicht außer acht, so kommt man doch wieder auf kleinere Beträge der Energieabgabe beim erstmaligen Aufprall. Die unterste in Frage kommende Grenze ist jedenfalls die durch die Streuverhältnisse gegebene Zahl, vermehrt um den Betrag, der durch die Niveauanregung bedingt ist. Man kann demnach überschlagsweise damit rechnen, daß bei Primärgeschwindigkeiten von 20 kV eff. bis 44 kV eff. etwa 60% der einfallenden Energie beim erstmaligen Aufprall auf eine Kupferoberfläche abgegeben werden. (Weitere Betrachtungen hierüber vgl. am Schluß.)

Eine wertvolle Ergänzung zu den energetischen Messungen der genannten Verfasser brachten kürzlich H. Hase und H. Küstner[1]). Sie maßen die Intensität der Stielstrahlung desselben Röhrentypus, wie ihn die obigen benutzt hatten, systematisch durch mit Hilfe des „Eichstandgeräts", eines Ionisationsinstrumentes, und fanden, daß die Intensität der von der Flächeneinheit des Mantels der Keulenantikathode ausgehenden Strahlung etwa 1% der Intensität der Brennfleckstrahlung pro Flächeneinheit ausmachte. Berücksichtigt man das Flächenverhältnis des Brennflecks selbst und der übrigen Oberfläche der Antikathode, so ergibt sich ungefähr dasselbe Resultat des Gesamtintensitätsverhältnisses der obigen Verfasser.

Exakte Härtemessungen wurden erst von E. Lorenz[2]) 1928 ausgeführt durch vollständige Aufnahme des von jedem Punkte der Antikathode ausgehenden Spektrums mit Hilfe eines Ionisationsspektrometers. Es wurden regelrechte Kurven gleichen Spektrums bzw. gleicher auftreffender Elektronengeschwindigkeit gemessen. Es ergab sich, daß bei einer primären Geschwindigkeit der Elektronen von 22 kV im Brennfleck ein Geschwindigkeitsverlust von 2 kV entstand, bei 50 kV ein solcher von 4 kV und bei 80 kV ein solcher von 10 kV, also etwa 8% der Primärgeschwindigkeit.

Diese Verluste gelten jedoch nur für die schnellsten reflektierten Elektronen, die die Grenzwellenlänge der Spektren erzeugen. Der mittlere Geschwindigkeitsverlust scheint erheblich größer zu sein, da die Intensitätskurven des sekundären Spektrums auf der nach der Minimumwellenlänge zu absteigenden Seite flacher verlaufen als die des primären Spektrums, wenn die Scheitelpunkte der Kurven auf gleiche Höhe gebracht werden.

Alle erwähnten Arbeiten beziehen sich auf Glas-Röntgenröhren, die erstgenannten auf solche gewöhnlicher technischer Ausführung mit großem Glasballon und langen Hälsen. In derartigen Röhren übt die Aufladung der Glaswände, sowohl der inneren wie der äußeren, einen wichtigen aber unberechenbaren Einfluß auf die Bildung des Feldes zwischen Kathode und Antikathode aus. Sicher ist nur, daß alle aus dem Brennfleck heraus reflektierten Elektronen wieder auf die Antikathode zurückfallen, wenigstens solange die Innenwandungen der Röhre noch nicht leitend geworden sind. Die Wege, die ein Teil dieser reflektierten Elektronen in der Glaskugel zurücklegt, können daher teilweise unberechenbar sein besonders dann, wenn statt einer großen Glaskugel ein enger Glaszylinder benutzt wird, wie es bei den neuzeitlichen Röntgenröhren für medizinische Diagnostik und

[1]) H. Hase u. H. Küstner, Strahlentherapie **38**, 544, 1930.
[2]) E. Lorenz, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 582—588, 1928, Nr. 7.

ganz besonders für Materialuntersuchungen der Fall ist. Die Entladungsbahnen sind schlecht definiert und werden zweifelsohne auch durch die Aufladung der Glaswände erheblich gestört.

Metall-Röntgenröhren. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Metallröntgenröhren, bei denen entweder die Anode oder die Kathode die Gegenelektrode glockenförmig umschließt oder Anode oder Kathode

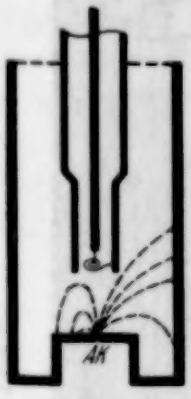


Fig. 1.
Hohlanodenröhre mit eingezeichneten Elektronenbahnen.

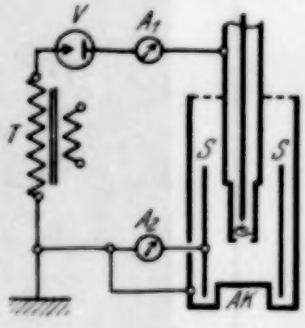


Fig. 2.
Schaltung der Hohlanodenröhre zur Messung der reflektierten Elektronen.

von einer dritten Hilfselektrode umschlossen werden, die auf mittlere Spannung aufgeladen bzw. an Erde gelegt ist (Dreielektrodenröhre nach Bouwers).

Den Anlaß zu der Untersuchung der Elektronenstreuung in diesen Röhren gab die außerordentliche Erhitzung der Wände von Metall-Röntgenröhren mit Hohlanode in der Umgebung der Antikathode, die der Belastung der Röhren eine Grenze setzt, wenn ein sehr dünnwandiges Fenster in nächster Nähe des Brennflecks in der Röhrenwand angebracht werden muß. Die Annahme, daß diese Erhitzung etwa durch Ionenbildung infolge unzureichenden Vakuums hervorgerufen würde, erwies sich sehr bald als hinfällig. Die Erhitzung enger Hohlanoden wird vielmehr so gut wie ganz durch die von der Antikathode reflektierten und auf die benachbarten Wände der Hohlanode auffallenden Elektronen verursacht.

Ausführung der Messungen. Zu den Messungen wurden nur Kupferantikathoden benutzt. Die Hohlelektrode der Zweielektrodenröhre bestand aus vernickelter Bronze, die der Dreielektrodenröhre aus 40%igem Chromstahl. Zum Auffangen der reflektierten Elektronen wurden in der Röhre geeignet geformte Sonden (Zylinder, Ringe und Platten) aus Kupfer isoliert befestigt. Die Durchführungen dieser Sonden durch die Röhrenwand nach außen wurden durch Porzellanröhrchen und Gummiringe vom Röhrenkörper oder den benachbarten Elektroden isoliert und mußten so

verdeckt angebracht werden, daß sie von den reflektierten Elektronen nicht getroffen werden konnten, da sie andernfalls infolge Zerstäubung bzw.

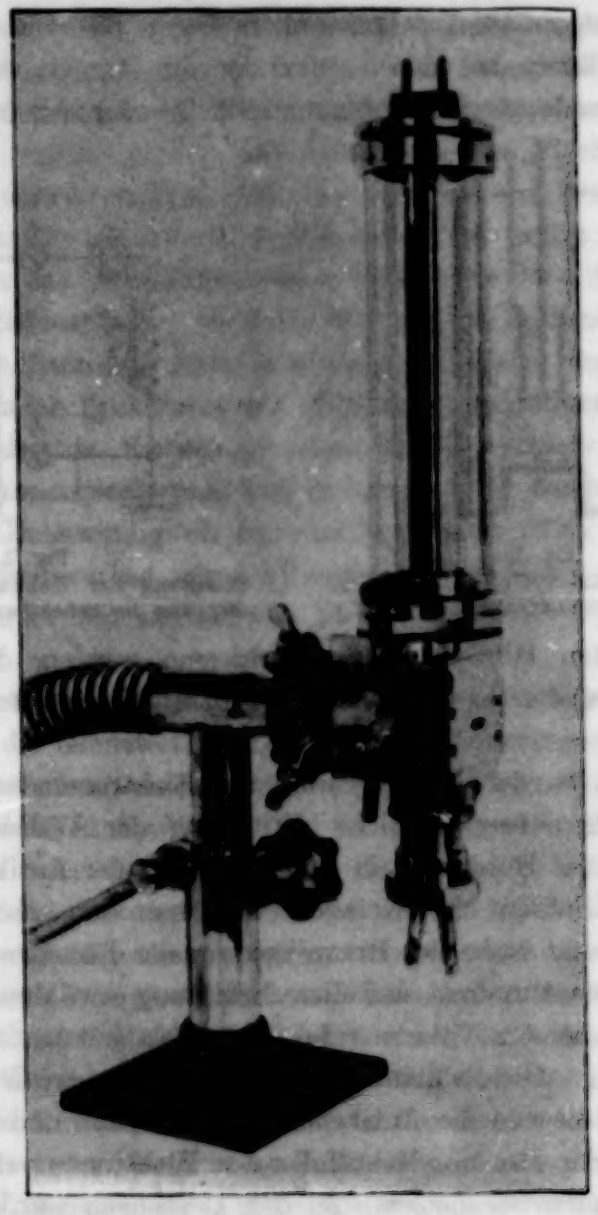


Fig. 3.
Zerlegbare *Seemann*-Universalröhre für Glühkathoden- und Ionenbetrieb wahlweise. Der untere eckige Metallkörper kann als Hohlkathode oder Hohlanode dienen, je nachdem die Kathode oben in das Glasrohr (von 5 mm Wandstärke) oder unten in den Metallkörper eingesetzt wird. In der letzteren Schaltung kann auch eine Glühkathode für die Sekundärerregung nach Coster-Druyvesteyn eingesetzt werden, wie Alexander und Faessler kürzlich beschrieben haben [1]).

[1]) E. Alexander u. A. Faessler, ZS. f. Phys. **68**, 260—266, 1931. Die Röhre befindet sich auch in der von diesen Verfassern als neu beschriebenen Form seit mehreren Jahren im Handel.

Verdampfung des Antikathodenmaterials im Brennfleck bei hohen Belastungen einen Metallbeschlag (Kupfer) bekamen, der ihnen metallische Leitfähigkeit gab. Die Benutzung von Glimmer als isolierende Zwischenlage zwischen den Sonden und den Elektroden verursachte bei den ersten orientierenden Messungen grobe Fehler durch Leitfähigkeit. Nur frei

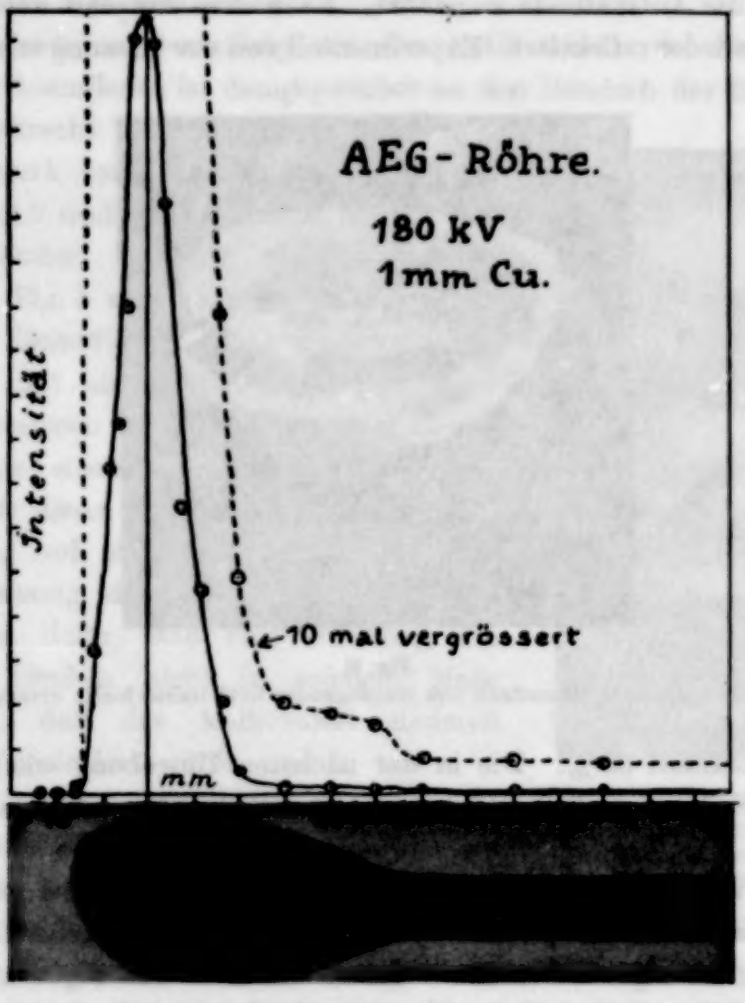


Fig. 4.
Messungen von Hase und Küstner an einer Therapieröhre.

schwebende Sonden mit verdeckt liegenden Porzellanstützen blieben dauernd hinreichend isoliert. Die Sonden auf der Antikathode selbst konnten nur frei schwebend angebracht werden und wurden durch Drähte gehalten, die außerhalb der Hohlanode mit Porzellanknöpfen an der Antikathode gestützt waren.

Es wurde zunächst die normale Zweielektroden-Metall-Röntgenröhre untersucht, bei der die Hohlanode die Kathode umschließt, wie Fig. 1 und 2

schematisch zeigen. AK bedeutet dabei die Antikathode, T den Transformator, V das Glühventil, S die Zylindersonde, A_1 das Milliamperemeter für den Gesamtstrom, A_2 das Milliamperemeter für den Teilstrom. Die Außenansicht der benutzten Röhre ist in Fig. 3 dargestellt.

Die Elektronen aus der Glühkathode werden längs den innersten Feldlinien auf die Antikathode zugeführt. Nach dem Aufprall werden jedoch über 50% wieder reflektiert. Experimentell von der Messung erfaßt werden

Fig. 5.
Stark verzerrter Brennfleck von freiliegender Glühdrahtschleife erzeugt.

konnten maximal 50%. Die in der nächsten Umgebung wieder niederfallenden Elektronen ließen sich nicht mit Sicherheit von den primären trennen.

Die primäre Streuung des Kathodenstrahlbündels dürfte zu vernachlässigen sein. Hierfür spricht zunächst die außerordentliche Schärfe der Begrenzung des eigentlichen Brennflecks, wie er in den Fig. 5 und 7 bis 9 in verschiedenen Größen in Lochkameraabbildung wiedergegeben ist. Die Intensität der Strahlung der Antikathode springt an der sehr scharfen Begrenzung der Brennflecke um 1 : 100 und mehr. Man muß zur Erzielung gleicher Schwärzung der Brennfleckumgebung über 100mal länger exponieren als für den Brennfleck selbst.

Bei den erwähnten Hase-Küstnerschen Messungen tritt die Höhe dieses Sprunges zwar deutlich in Erscheinung, wie die Wiedergabe dieser Meßresultate in Fig. 4 zeigt. Die Steilheit des Anstiegs am Rande des Brennflecks wird jedoch bei dem angewandten Meßverfahren dadurch verwischt, daß das von der Meßkammer aufgefangene zu analysierende

Strahlenbündel aus Intensitätsgründen zu stark divergent gewählt werden mußte. Um die gleiche Auflösung des Bildes der Antikathode zu erzielen, wie sie bei photographischen Lochkameraaufnahmen leicht erreicht werden, hätten zwei Blenden von weniger als $^1/_{10}$ mm Weite benutzt werden müssen. Die Kurven sind daher nicht rechteckig, sondern dreieckig über dem Brennfleck.

Die Schwärzungsverteilung auf den Antikathoden der hier wiedergegebenen Brennflecke ist demgegenüber an den Rändern des Brennflecks nahezu senkrecht ansteigend. Die inneren Teile der stark verbreiterten Brennflecke der Fig. 5, 8 und 9 sind sogar meistens weniger hell als die Ränder, bei dem stark verzerrten Brennfleck Fig. 5 sogar sehr erheblich.

Dieser Brennfleck wurde ganz ohne Glühdrahthülse mit einem frei liegenden spitzwinklig gebogenen Glühdraht von etwa 10 mm Gesamtlänge erzeugt. Die außerordentliche Randschärfe dieses Brennflecks und der Intensitätssprung auf mehr als das Hundertfache der Schwärzung der Umgebung spricht am deutlichsten dafür, daß eine Streuung des primären Bündels nicht in solchem Maße stattfindet, daß das Meßresultat dadurch wesentlich verändert würde.

Fig. 6. Vier verschieden stark exponierte Positivkopien der Lochkameraaufnahme eines Ionenbrennflecks.

Das allmähliche Abklingen der Intensität von Brennflecken in Ionenröhren ergibt ein ganz anderes Bild. Die Lochkameraaufnahmen solcher Brennflecke zeigen immer einen Hof, dessen Schwärzung kontinuierlich nach außen abnimmt und bis an den Rand des Antikathodenspiegels reicht. In Fig. 6 ist ein derartiger Brennfleck dargestellt. Die Lochkameraaufnahme zeigt so außerordentlich große Schwärzungsunterschiede zwischen Mitte und Rand, daß das vollständige Bild der Schwärzungsverteilung auf der kurzen Tonskale der photographischen Papiere wie auch der Druckabbildungen nicht reproduziert werden kann. Es sind daher vier Kopien bei verschiedener Exposition auf photographischem Entwicklungspapier hergestellt worden, von denen die unterste 50mal länger exponiert wurde als die oberste. Mit zunehmender Exposition verschwindet der Saum mehr und mehr. Die photometrisch aufgenommene Schwärzungskurve hat die spitze Form einer Resonanzkurve.

Kleine Glühkathodenbrennflecke zeigen unter gewissen Bedingungen gleichfalls Höfe, jedoch von ganz anderer Art. Es sind mäßig scharf begrenzte Ringe von einigen Millimetern Durchmesser und bei einfachen Glühdrahtschleifen zwei Flecke zu beiden Seiten des eigentlichen Brennflecks. Soweit sie nicht durch Ionenentladung (Raumladungen) zufolge ungenügenden Vakuums hervorgerufen werden, lassen sie sich durch geeignete Formgebung der Glühdrahthülse und gegebenenfalls noch durch Wahl einer bestimmten Spannungsdifferenz zwischen Glühdraht und Glühdrahthülse vermeiden.

Die mit frei liegenden oder aus der Glühdrahthülse vorspringenden Glühdrähten erzeugten Brennflecke zeigen oft Nebenerscheinungen, die

Fig. 7.
Scharfrandiger Brennfleck mit Nebenbrennflecken.

zweifelsohne von Unregelmäßigkeiten der Oberfläche des Glühdrahtes erzeugt werden und meistens nach mehr oder weniger langem Gebrauch verschwinden, offenbar durch Zerstäubung der Rauhigkeiten. So zeigt Fig. 7 das Bild eines Antikathodenspiegels mit sehr scharfrandigem Brennfleck mittlerer Größe. Außerdem sind aber auch noch Nebenbrennflecke in großer Zahl erkennbar, die nicht von Unreinigkeiten der Antikathode herrührten.

Fig. 8a und 8b sind zwei verschieden lange exponierte Aufnahmen desselben Brennflecks. Sie zeigen wie auch Fig. 9 das typische Bild einer einfachen Glühfadenschleife, die aus der Glühdrahthülse ein Stückchen hervorragt. Man sollte erwarten, daß der Brennfleck eine gerade Linie würde, da der Glühdraht vom Brennfleck aus gesehen als solche erscheint. Wie man sieht, entsteht ein fast kreisförmiger Ring mit mehr oder weniger unregelmäßigen Streifen im Innern seiner Fläche. Von einem geradlinigen Streifen ist bei solchen Glühdrähten niemals eine Andeutung zu finden, ein Beweis, daß die Feldverteilung um den Glühdraht und den Rand der Glühdrahthülse herum nicht einfach ist.

Auch das Feld um die Drahtschleife ist anders, als man es zunächst erwarten sollte, doch soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

Ein weiteres Beispiel von der Beeinflussung der Brennfleckform durch Rauhigkeiten der Glühdrahtoberfläche ist Fig. 9. Der sehr breite, aber normale Brennfleck zeigt noch einen Auswuchs in Gestalt einer eckigen Figur mit einem Kreuz darin. Diese Erscheinung kann nur durch Splitter an der Seite der Glühdrahtschleife verursacht werden, die durch Aufspalten des Drahtes infolge der scharfen Biegung entstehen und sich vermittelst

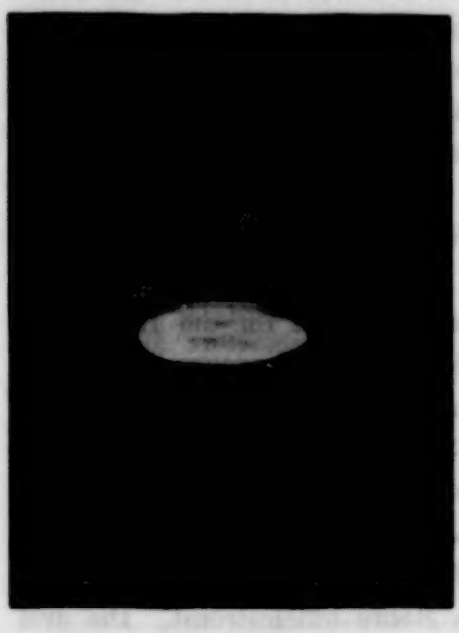


Fig. 8a.
Brennfleck einer einfachen Glühdrahtschleife, die aus der Glühdrahthülse ein wenig hervorragt.

Fig. 8b.
Derselbe Brennfleck wie in Fig. 8a, länger exponiert, um seine innere Struktur zu zeigen.

der Kathodenstrahlen in stark vergrößertem Maße auf der Antikathode projektiv abbilden. Keinesfalls handelt es sich um Interferenzerscheinungen, die etwa durch das Aluminiumfenster im Verein mit der Lochkamera entstanden sind. Solche Erscheinungen lassen sich leicht von den Brennfleckentartungen unterscheiden. In Fig. 18 und 19 sind ganze Systeme von Debyediagrammen der Aluminiumfolie erkennbar, die dadurch zustande kommen, daß der punktförmige Brennfleck durch das punktförmige Loch der Lochkamera hindurch ein linienförmiges Strahlenbündel erzeugt, das unterwegs auf die Aluminiumfolie trifft und in der Lochkamera ein Debyediagramm verursacht.

Eine Verwechslung beider Erscheinungen wird schon durch die großen Intensitätsunterschiede erschwert. Die Nebenbrennflecke erscheinen be-

reits bei mäßigen Expositionszeiten, die ringförmigen Debyeflecke dagegen erst bei 100- bis 1000facher Überexposition des Brennflecks.

Die Meßresultate. Die wesentlichen Ergebnisse der Messung des gestreuten Elektronenanteils (vgl. S. 7) sind in den Tabellen 1 bis 3 beschrieben. Auf die zugehörigen Figuren ist jeweils Bezug genommen.

Die verwendeten Spannungen lagen zwischen 30 und 60 kV eff. Sie waren nicht konstant, sondern wurden nur durch ein Ventil in Halbwellenschaltung einphasig gleichgerichtet. Von der Höhe der Spannung war der reflektierte Elektronenstrom praktisch unabhängig. Auch eine Verschlechterung des Vakuums hatte kaum einen Einfluß und machte sich durch starkes Ansteigen des reflektierten Stromes erst dann bemerkbar, wenn bereits leuchtende Ionenentladungen im Innern der Röhre auftraten.

Fig. 9.
Sehr großer Brennfleck mit seitlichem Auswuchs.

In Tabelle 1 sind für die Hohlanode (Fig. 10 bis 14) die Änderungen der Stromstärke in relativem Maße angegeben (Kolonne 5 bis 8), die durch Veränderung der Zylinderhöhe nach oben entstehen, ausgedrückt in Prozenten der Gesamtstromstärke, die von der Glühkathode aus in die Röhre hineinströmt. Die drei oberen Horizontalreihen beziehen sich auf einen Zylinderdurchmesser von 40 mm, die beiden unteren auf einen solchen von 30 mm. Außerdem wurde auch der Elektrodenabstand von 18 bis 5 mm variiert. Die vier letzten Kolonnen zeigen die Unterschiede.

Der größte Betrag an reflektierten Kathodenstrahlen wird demnach bei größtem Abstand Glühkathode-Antikathode von dem Zylinder aufgefangen. Wie aus Kolonne 5 ersichtlich, wird bei einer Höhe des Zylinders von 32 mm und einem Elektrodenabstand von 18 mm etwa achtmal mehr Elektronenstrom aufgefangen als bei einer Gesamthöhe des Zylinders von 12 mm, wenn der Zylinder im ersten Falle 26 mm, im letzteren Falle nur 1 mm über die Anodenfläche hervorragt. Die auffallend starke Zunahme des reflektierten Elektronenstroms mit wachsender Zylinderhöhe über der Anodenfläche beweist, daß die reflektierten Elektronen auch unter spitzen Winkeln gegen die Primärrichtung in großer Zahl zurückreflektiert werden und nahe an der Kathode vorbeifliegen (vgl. auch Fig. 23). Die Bahnen

Tabelle 1. Zylindersonde.

Fig.	Hohlanode			Abstand Kathode – Antikathode in Millimeter				Bemerkungen
	Durchmesser mm	Gesamthöhe mm	Höhe über Anodenfläche mm	18 %	10 %	9 %	5 %	
10	40	32	26	30	18	—	—	
10	40	23	16	19	—	—	—	
11	40	12	1	3,5	—	—	—	
10	30	60	55	28	—	23	16	
12	30	60	55	26	—	16	5	mit Scheibe auf der Kathodenhülse

Tabelle 2. Drahtringsonde.

Fig. 13	Hohlanode		Fig. 24	Hohlkathode	
	Ringdurchmesser 28 mm Drahtstärke 2 mm			Ringdurchmesser 30 mm Drahtstärke 2 mm	
Abstand Kathode – Antikathode 18 mm	In gleicher Höhe mit Antikathodenspiegel	1 %	Abstand Kathode – Antikathode 18 mm	In gleicher Höhe mit Antikathodenspiegel	10 %
	5,5 mm vom Antikathodenspiegel entfernt	0,5 %		20 mm vom Antikathodenspiegel entfernt	0,5 %

Tabelle 3. Scheibensonde.

Fig. 14	Hohlanode	Fig. 25	Hohlkathode	Fig. 26
Lochdurchmesser mm	Abstand: Kathode – Antikathode 14 mm %	Lochdurchmesser mm	Abstand: Kathode – Antikathode 18 mm %	Scheibe mit Zylinder (25 mm lang) %
6,5	18 *	6,5	24	30**
10	10	10	17	27

Durch Addition der beiden mit einem Stern gekennzeichneten Werte findet man den gesamten außerhalb des Brennflecks auffallenden Elektronenstrom, soweit er erfaßbar ist. Der mit zwei Sternen gekennzeichnete Wert ist das erfaßbare Maximum bei Hohlkathodenschaltung.

der reflektierten Kathodenstrahlen dürften daher ungefähr durch die gestrichelten Linien der Fig. 1 dargestellt sein.

Dieses Resultat wird durch die photographische Lochkameraaufnahme Fig. 17 bestätigt. Sie wurde aufgenommen durch ein feines Bleidiaphragma von 0,2 mm in der Wand der Röntgenröhre und ein größeres Loch im Kupferzylinder, das ungefähr im unteren Drittel zwischen Glühkathode

und Antikathodenfläche saß. Die feine Bohrung war an beiden Seiten flachkegelförmig aufgebohrt, so daß das Diaphragma selbst scharfrandig war und keine seitliche Abblendung eintrat, außer durch schiefe Projektion. Die Projektionsfigur besitzt daher einen Winkelbereich von etwa 90°. Der Rand der Glühkathodenhülse projiziert sich hierbei nahezu als Kreis. Es handelt sich also um eine ausgeprägte Weitwinkelperspektive. Die

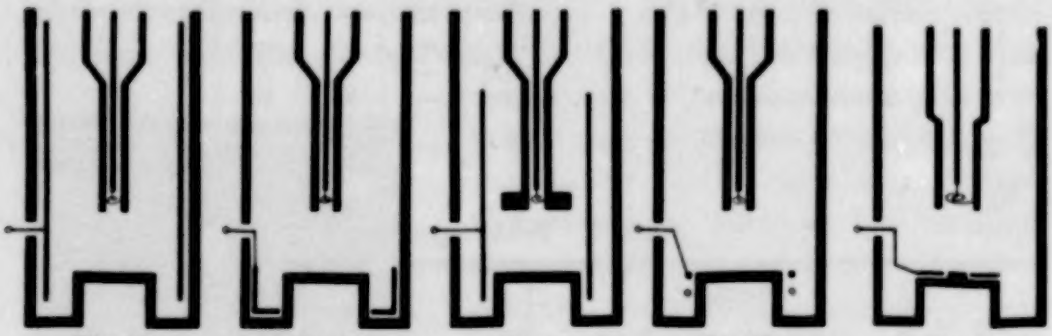


Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 10 bis 14. Sondenanordnungen bei der Hohlanodenröhre.

Betrachtung dieser Abbildung sowie der Fig. 18 und 19 müßte aus einem Abstand des Auges von wenigen Zentimetern bei senkrecht gehaltenem Bilde und aufwärts gedrehtem Augapfel erfolgen, um einen natürlichen Eindruck zu erwecken. Bei einer Bildgröße von 20×20 cm² kann diese Betrachtung bei unbewaffnetem Auge geschehen und erweckt einen überraschend plastischen Eindruck.

Die Antikathodenfläche ist so stark überexponiert, daß die Lage und Größe des Brennflecks nicht erkennbar ist. Er hatte das Aussehen wie der in Fig. 7 abgebildete Brennfleck.

Die Bestrahlung des Kupferzylinders, soweit sie in der Lochkameraaufnahme wiedergegeben ist, rührt naturgemäß nicht ausschließlich von der Erregung durch reflektierte Kathodenstrahlen her, sondern auch durch Röntgenstrahlen. Dafür spricht die nur durch Röntgenstrahlen erfolgte Erregung des Randes der Glühkathodenhülse. Doch ist die Röntgenerregung, wie leicht nachgewiesen werden kann, sehr schwach im Vergleich zu der Kathodenstrahlerregung.

Der Beweis wird erbracht durch Polwechsel des Kupferzylinders. Der Kupferzylinder wird direkt mit der Glühkathode verbunden, so daß also eine Röntgenröhre mit Hohlkathode entsteht, in welche die Antikathode tief hineinragt. Fig. 15 zeigt schematisch diese Anordnung und Fig. 16 die Meßschaltung (vgl. S. 5). Die Feldrichtung hat sich umgekehrt. Alle Feldlinien laufen nunmehr von der Anode fast gleichmäßig verteilt nach der sie umgebenden Kathode. Die reflektierten Elektronen werden

daher in viel stärkerem Maße auf die Antikathode zurückgebogen als bei der anderen Anordnung (Fig. 1) und können den sie umgebenden Kupferzylinder nicht erreichen. Eine Erregung des Kupferzylinders durch reflektierte Kathodenstrahlen tritt bei dieser Anordnung überhaupt nicht ein. In Fig. 24 bis 26 sind drei verschiedene Sondenanordnungen bei Hohlkathode dargestellt.

Fig. 18 zeigt eine Lochkameraaufnahme bei dieser Hohlkathodenröhre und läßt erkennen, daß der Kupferzylinder nur ganz schwach leuchtet, viel schwächer als der Rand der Glühkathodenhülse, die in etwa halber Entfernung vom Brennfleck sitzt und daher etwa viermal stärker von

Fig. 15.
Hohlkathodenröhre mit eingezeichneten Elektronenbahnen.

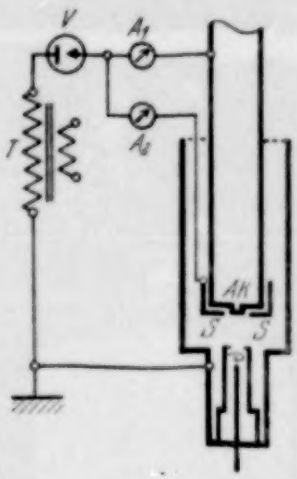


Fig. 16.
Schaltung der Hohlkathodenröhre zur Messung der reflektierten Elektronen.

Röntgenstrahlen bestrahlt wurde als der Kupferzylinder. Die reflektierten Kathodenstrahlen sind an der Erregung nicht merklich beteiligt.

Die gesamte reflektierte Elektronenstrahlung, die bei der Hohlanodenanordnung der Fig. 1 auf dem Kupferzylinder auftritt (Fig. 17), findet sich aber wieder auf dem Schaft der Antikathode, die über und über strahlt, wie mit großer Deutlichkeit aus Fig. 18 im Vergleich mit Fig. 17 ersichtlich ist. Die reflektierten Elektronen werden demnach, sofern sie nicht Mehrfachreflexion erleiden, vielfach in Bahnen bis zu Dreiviertelkreisen auf die Antikathode zurückgeworfen, wie in Fig. 15 angedeutet ist. Diese Gesamtbahnen reichen viel weiter auf den Schaft der Antikathode hinauf, als der Abstand des Kupferzylinders von der Antikathode beträgt, im vorliegenden Falle bis zum dreifachen Betrage dieses Abstandes. Bei Glas-Röntgenröhren, in denen der Abstand zwischen Anodenfläche und Glaswand meist

Fig. 17. Lochkameraaufnahme des Inneren einer Röntgenröhre mit Hohlanode nach Schema Fig. 20. Der Brennfleckspiegel der gerade abgeschnittenen zylindrischen Antikathode ist fast streifend gesehen. Der Randwulst der Glühdrahthülse ist von den Röntgenstrahlen der Antikathode kräftig beleuchtet, die Innenwand der Hohlanode dagegen ist vorwiegend von den reflektierten Kathodenstrahlen zum Selbstleuchten erregt. Letztere treffen die Wand auf einer recht scharf begrenzten Zylinderzone.

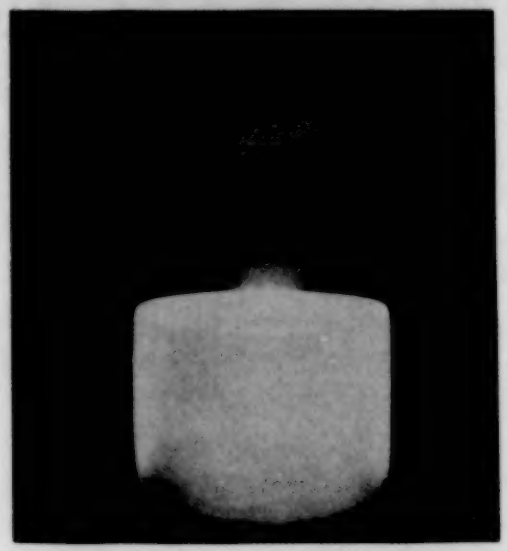


Fig. 18. Lochkameraaufnahme des Röhreninneren bei Hohlkathodenschaltung nach Schema Fig. 21 über die Entstehung der bogenförmig angeordneten kleinen hellen Flecke in den Figuren 17 bis 19, vgl. S. 11, unten.

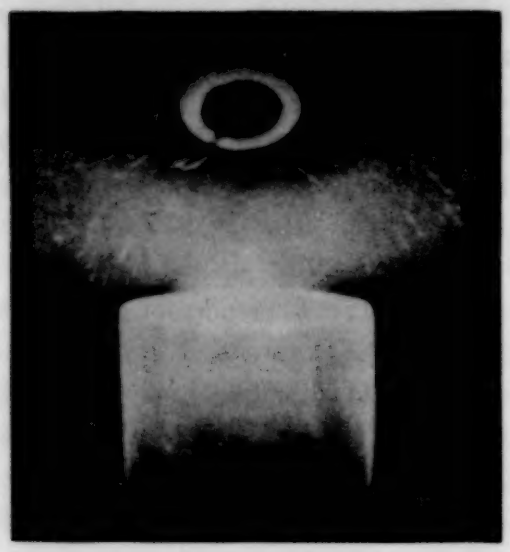


Fig. 19. Lochkameraaufnahme des Innern einer Röntgenröhre mit drei Elektroden, wie sie Fig. 27 und 22 zeigt. Die mittlere Hohlelektrode umschließt den Entladungsraum zwischen Glühkathode und Antikathode und besitzt etwa die mittlere Spannung zwischen Kathodenspannung und Anodenspannung. Die Helligkeitsverteilung in der Aufnahme ist etwa ein Mittelding zwischen der Aufnahme Fig. 17 und 18.

erheblich größer ist, reichen die reflektierten Elektronenstrahlen mehrfach weiter auf den Anodenschaft hinauf, in den Kugelröhren bis an die Einschmelzung des Anodenschaftes in den Glashals der Kugel, falls der Schaft bis dorthin freiliegt. Immerhin muß auch in Glas-Röntgenröhren die

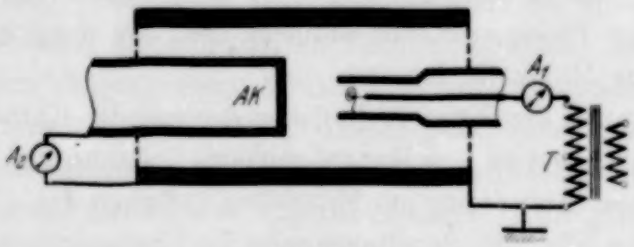


Fig. 20.
Hohlanodenschaltung bei der Dreielektrodenröhre.

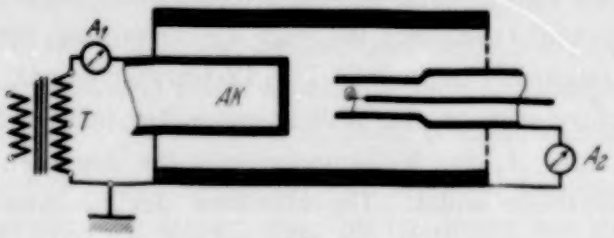


Fig. 21.
Hohlkathodenschaltung bei der Dreielektrodenröhre.

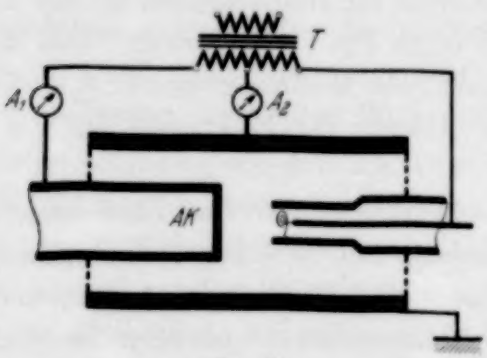


Fig. 22.
Schaltung der Dreielektrodenröhre.

gesamte reflektierte Elektronenstrahlung auf die Anodenfläche zurückfallen, da ein anderer Ableitungsweg in der Röhre nicht existiert.

Erst wenn man annimmt, daß die den Wänden durch Metallzerstäubung erteilte Leitfähigkeit sich nicht nur über die gesamte Glaskugel erstreckt, sondern auch bis in den Hals hinauf bis zur Berührungsstelle mit der Anodenableitung nach außen, jedoch nicht bis zur Kathodendurchführung, könnte der Fall eintreten, daß die reflektierten Elektronen teilweise zu den Wänden hinüber fliegen und dort abgeleitet werden. Eine solche stark mit Metall-

belag überzogene Röntgenröhre würde schließlich den Charakter einer Metallröntgenröhre mit Hohlanode annehmen.

Solange ein solcher Metallbelag, der bis an die Durchführung des Anodenschafts heranreicht, nicht besteht, hat eine Glasröntgenröhre mehr den Charakter einer Metallröntgenröhre mit Hohlkathode, da die Aufladung der Wände mit Elektronen eine ähnliche Feldverteilung hervorruft wie eine metallische Hohlkathode.

Verbindet man den Kupferzylinder weder mit der Kathode noch mit der Antikathode, sondern lädt ihn auf mittlere Spannung, so ist das Lochkamerabild dieser Anordnung ein Mittelding zwischen Fig. 17 und 18, wie Fig. 19 erkennen läßt. Die Schaltungsweise der Röntgenröhre, die zu diesen drei Aufnahmen, Fig. 17, 18 und 19, benutzt wurde, ist in den Fig. 20 bis 23 wiedergegeben. Es wurde die bekannte Dreielektrodenröhre benutzt, wie sie in Fig. 27 abgebildet ist. Fig. 20 zeigt die Schaltung für Hohlanode, wie sie für die Lochkameraaufnahme Fig. 17 benutzt wurde. T bedeutet wieder den Transformator, A_1 das Milliamperemeter für den Gesamtstrom durch die Röhre und A_2 das Milliamperemeter für den Elektronenstrom, der auf der Antikathode endet. Die Differenz der Stromstärken beider ergibt den Elektronenstrom, der zur Metallwand der Röhre führt. Diese Metallwand entspricht dem isoliert aufgestellten Kupferzylinder der Fig. 10.

Das Schaltungsschema für Hohlkathoden bei der Aufnahme des Lochkamerabildes Fig. 18 ist in Fig. 21 dargestellt. Das Milliamperemeter A_1 mißt den Gesamtstrom, das Milliamperemeter A_2 gleichfalls die gesamte Stromstärke, da ein Abirren der Elektronen auf die Metallwand nicht stattfinden kann.

Das Schaltungsschema Fig. 22 (Dreielektrodenschaltung) entspricht der Lochkameraaufnahme Fig. 19. Der Transformator T ist an seinen beiden Enden mit Anode und Kathode verbunden, und in der Mitte mit der Metallwand der Röntgenröhre. In allen drei Schaltungen ist die Metallwand der Röhre von Anode und Kathode durch die in Fig. 27 erkennbaren Glasrohre getrennt. Die zwei Schaltungsarten mit Hohlanode bzw. Hohlkathode wurden durch eine einfache Drahtverbindung der entsprechenden Elektrode mit der Metallwand der Röhre (Mittelelektrode) hergestellt.

Messungen an dieser Röhre ergaben, daß bei der in Fig. 20 dargestellten Hohlanodenschaltung (Lochkamerabild Fig. 17) 70%, bei der Dreielektrodenschaltung Fig. 22 (Lochkamerabild Fig. 19) 84% und bei der Hohlkathodenschaltung nach Fig. 21 (Lochkamerabild Fig. 18) 100% des Gesamtstroms über die Anode flossen.

Es mögen hier einige Angaben über Vorteile und Nachteile der drei verschiedenen Schaltungen in der experimentellen Praxis gemacht werden.

Die meistbenutzte Schaltung für Zweielektroden-Metallröntgenröhren ist die in Fig. 1 dargestellte. Ihr entspricht bei der Dreielektrodenröhre die Schaltung Fig. 20. Hier strahlt also die Innenwand der Hohlanode kräftig unter der Einwirkung der reflektierten Kathodenstrahlen. Diese Strahlung kann zu Fehlern führen, wenn Antikathode und Röhrenwand nicht aus demselben Material bestehen, da in diesem Falle außer der gewünschten Antikathodenfluoreszenzstrahlung auch die Wandstrahlung aus dem Fenster der Röhre heraus in den Spektralapparat gelangen kann. Bei der einfachen Anordnung der Fig. 1 ist eine derartige Mischung sogar fast unvermeidlich. Jedoch ist dieser Fehler noch geringfügig im Vergleich zu der starken Erhitzung, die die Röhrenwand durch die reflektierten Elektronen erleidet. Sie muß daher stark gekühlt werden, und ein dünnes Aluminiumfenster kann bei hoher Belastung leicht Schaden erleiden. Cellophanfenster widerstehen selbst bei schwacher Belastung dieser Beanspruchung nur kurze Zeit.

Der Vorteil der Anordnung ist der, daß man die Anode mitsamt der Röhrenwand erden und die Kühlung beider direkt von der Wasserleitung aus bewerkstelligen kann. Dagegen muß die Glühkathode und damit der Heiztransformator für den Glühdraht hoch isoliert sein.

Wenn auch Glühtransformatoren für die medizinische Technik im großen hergestellt werden und nicht allzu teuer sind, so verbrauchen sie doch wegen ihres notgedrungen schlechten Wirkungsgrades viel Strom.

Bei der umgekehrten Schaltung, wie sie in Fig. 15 an der Zweielektrodenröhre und in Fig. 21 an der Dreielektrodenröhre skizziert ist, kann der Glühdraht mit einem gewöhnlichen kleinen und sehr billigen Transformator in bequemster Weise gespeist werden, da er geerdet ist. Statt dessen muß die Kühlleitung für die Antikathode AK entweder ein isoliert aufgestelltes System mit Kühlwasserpumpe und Luft- oder Ölkühlung bilden, das sehr teuer ist, oder es muß zwischen die Wasserleitung und die Antikathode ein langes isolierendes Röhrensystem eingeschaltet werden, dessen Wassersäule so hohen Widerstand besitzt, daß nur ein erträglicher Teil des Hochspannungsstroms durch diese Erdleitung verlorengeht, etwa 100 Watt, also fast derselbe Betrag, der auch beim hochisolierten Heiztransformator verlorengeht.

Dafür gewinnt man aber den großen Vorteil, daß die Röhrenwandung keinerlei andere Erwärmung erfährt, als durch die Wärmestrahlung der Glühdrahthülse. Hält man letztere durch gute Wärmeableitung bzw.

Wasserkühlung der Glühkathode sehr niedrig, so kann man es dahin bringen, daß praktisch keine Erwärmung der Röhrenwandung auftritt.

Der Umstand, daß die Antikathode bei dieser Schaltung (Fig. 15 und 21) die gesamte primäre Kathodenstrahlwärme aufzunehmen hat, verursacht keine technischen Schwierigkeiten, da sich die zusätzliche Wärmezufuhr auf eine große Oberfläche verteilt und daher gefahrlos abgeführt werden kann. Verteilt man einen Brennfleck auf eine so große Fläche der Antikathode, wie sie in Fig. 8a strahlend erscheint, so genügt eine mäßige Wasserkühlung direkt von der Wasserleitung, um 10 Kilowatt abzuführen. Schwierigkeiten macht nur die Konzentration der Wärmeaufnahme auf wenige Quadratmillimeter, wie sie in scharfen Brennflecken stattfindet. Die Temperatur in solchen Brennflecken wird durch die Vermehrung und Konzentration der Wärmezufuhr, die durch die reflektierten Elektronen erzeugt wird, nicht wesentlich erhöht, da die Dichte des Wärmeflusses der reflektierten Elektronen zu gering ist.

Der Unterschied der Erregung des Antikathodenspiegels mit reflektierten Elektronen in der Schaltung nach Fig. 1 einerseits und nach Fig. 15 andererseits ist zwar erheblich, wie aus Tabelle 3 hervorgeht (24% gegen 18%), doch ist die dadurch hervorgerufene Störung im allgemeinen durch geeignete Abblendung immer zu beseitigen. Nur bei Versuchen, in denen stark divergente Bündel benutzt werden, z. B. in der medizinischen Diagnostik, würde sich die Vergrößerung der dadurch bedingten Unschärfe etwas mehr bemerkbar machen als bei Schaltung nach Fig. 1.

Der Vorteil der Hohlkathodenschaltung durch Vermeidung des hochisolierten Heiztransformators geht wieder verloren durch die Notwendigkeit einer isolierten Wasserkühlung der Antikathode (Schaltung nach Fig. 21), wenigstens bei Röhrenbelastungen über $^1/_4$ Kilowatt. Bei geringerer Beanspruchung genügt eine Siedekühlung für stundenlangen Betrieb ohne weiteres. Hierbei entfällt also auch die isolierte Kühlanlage.

In der Tabelle 2 ist noch ein Versuch mit einer ringförmigen Sonde wiedergegeben, die konzentrisch um die Antikathode herum isoliert befestigt war. Fig. 13 läßt die Anordnung des Ringes bei Hohlanodenschaltung erkennen. Er ließ sich über die Antikathode als auch über die Kathode schieben. Im ersteren Falle fing die Sonde, deren Drahtdurchmesser 2 mm betrug, 1% des Gesamtstroms auf, wenn der Ring in gleicher Höhe mit dem Antikathodenspiegel saß. War er 5 mm unterhalb des Spiegels angebracht, so betrug der aufgefangene Elektronenstrom 0,5% der Gesamtstrahlung.

Ganz wesentlich mehr fing er auf, wenn er bei der Schaltung Fig. 16 (Hohlkathode) über der Antikathode in gleicher Höhe mit dem Rande saß (Fig. 24), nämlich 10%. Erst wenn man ihn 20 mm weit über die Antikathode hinaufschob, sank die aufgefangene Strommenge auf 0,5%. Der Elektrodenabstand betrug in allen Fällen der Tabelle 2 etwa 18 mm.

Eine übersichtliche graphische Darstellung der Stromverteilung bei der Hohlanode ist in Fig. 23 gegeben. Die Sonde kann kein genaues Bild des vom Brennfleck ausgehenden reflektierten Elektronenstroms vermitteln,

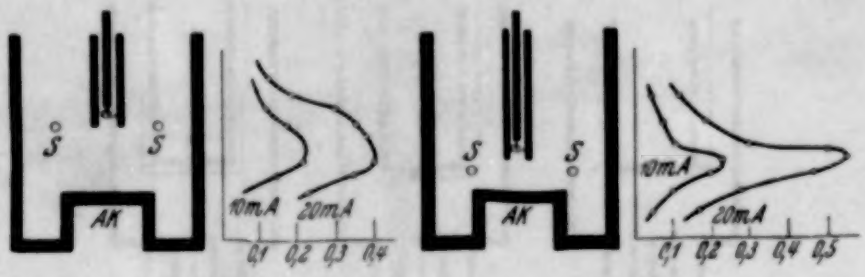


Fig. 23a. Fig. 23b.

Stromkurven der von einer Ringsonde SS beim Verschieben in der Richtung der Röhrenachse aufgefangenen Elektronenströme bei zwei verschiedenen Abständen Kathode—Antikathode und zwei verschiedenen Gesamtstromstärken zwischen Kathode und der gesamten Anode.

da sie nicht auf das Potential gebracht wurde, das ihrer Lage im elektrischen Felde entsprach. Sie war durch das Milliamperemeter mit der Anode direkt verbunden, bildete daher einen Teil der Anode und veränderte den Teil des elektrischen Feldes erheblich, in dem das reflektierte Elektronenbündel verläuft. Das primäre Kathodenbündel und damit die Größe des Brennflecks wurde durch den Ring nicht merklich verändert.

Der Ring wirkte auf die reflektierten Elektronen stark anziehend, so daß er einen größeren Teil der Elektronen auf sich lenkte, als wenn er das seiner Lage im Felde entsprechende Potential besessen hätte. Dennoch fing er in einer bestimmten Lage in der Nähe des Kathodenrandes eine fast doppelt so hohe Elektronenzahl auf, als wenn er in der Höhe des Antikathodenspiegels saß.

Die Stromdichte der reflektierten Elektronen in der Höhe des Kathodenrandes ist demnach zweifelsohne erheblich größer als in der Nähe der Antikathode, wenn die benutzte vereinfachte Anordnung diese Erscheinung auch nicht quantitativ richtig wiedergibt.

Zum Studium des Elektronenstroms, der außerhalb des Brennflecks auf den Antikathodenspiegel niederfällt, wurde eine besondere Antikathode hergestellt, die in der Mitte eine zylindrische Erhöhung von 5 mm Durchmesser und 3 mm Höhe besaß. In gleicher Höhe mit dem Spiegel dieses

Zapfens war eine ringförmige Sonde nach Fig. 14 bzw. 25 frei schwebend angebracht, deren Haltedraht in der oben beschriebenen Weise isoliert war. Der Zwischenraum zwischen dem Zylinderzapfen und dem Ring betrug 1 mm. Es wurde dafür gesorgt und durch Lochkameraaufnahmen kontrolliert, daß der Brennfleck mit Sicherheit nur auf diesen Zapfen fiel.

Die von der Plattensonde aufgefangene Strommenge ist in Tabelle 3 für verschiedenen Innendurchmesser des Ringes bzw. für verschiedene Zwischenräume zwischen Ring und zylindrischen Zapfen wiedergegeben.

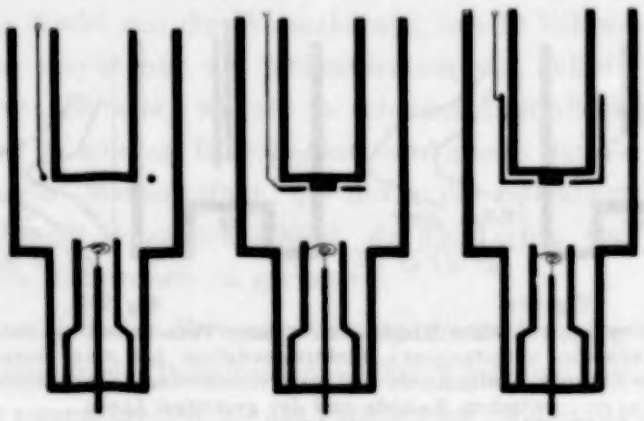


Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26.
Sondenanordnungen bei der Hohlkathodenröhre.

Bei 6,5 mm Innendurchmesser der Scheibe, also einem Abstand von $^3/_4$ mm vom Zylinderzapfen wurden bei Hohlanodenschaltung (Fig. 14) 18% des gesamten Elektronenstroms aufgefangen, bei einem Innendurchmesser der Scheibe von 10 mm, also einem Zwischenraum von 2,5 mm, nur noch 10%. Dies beweist, daß ein großer Anteil der überhaupt auf den Antikathodenspiegel gelangenden reflektierten Elektronen schon in nächster Nachbarschaft des eigentlichen Brennflecks niederfällt.

Erheblich mehr wurde von derselben Scheibe aufgefangen, wenn die Röhre als Hohlkathodenröhre geschaltet war, wie Fig. 25 zeigt. Hier waren es bei $^3/_4$ mm Zwischenraum 24% und bei 2,5 mm Zwischenraum 17%.

Wenn man die ringförmige Scheibe an einem Zylinder befestigt, der in der Art der Fig. 26 etwa 25 mm hoch über die Antikathode geschoben war, also den ganzen nicht vom Brennfleck eingenommenen Teil der Oberfläche der Anode bedeckte, so wuchs der reflektierte Elektronenstrom auf 30% bzw. 27%. Da bei weiterer Verkleinerung des Brennflecks und des Zylinderzapfens und entsprechender Verengerung der Bohrung des Sondenringes zweifelsohne noch erheblich mehr Streuelektronen aufgefangen würden, so kann gefolgert werden, daß über 30% des primär einfallenden Elektronenstroms in Gestalt der reflektierten Elektronen oder neu gebildeter Photo-

elektronen den Brennfleck wieder verläßt und auf andere benachbarte Teile übergreift. Ob nicht bei entsprechender Verfeinerung der Meßtechnik noch weitere 20% aufgefunden würden, muß nach den vorliegenden Resultaten dahingestellt bleiben. Bei den Röntgenröhren mit Hohlanode gelang es jedenfalls mit Sicherheit und in Übereinstimmung mit den

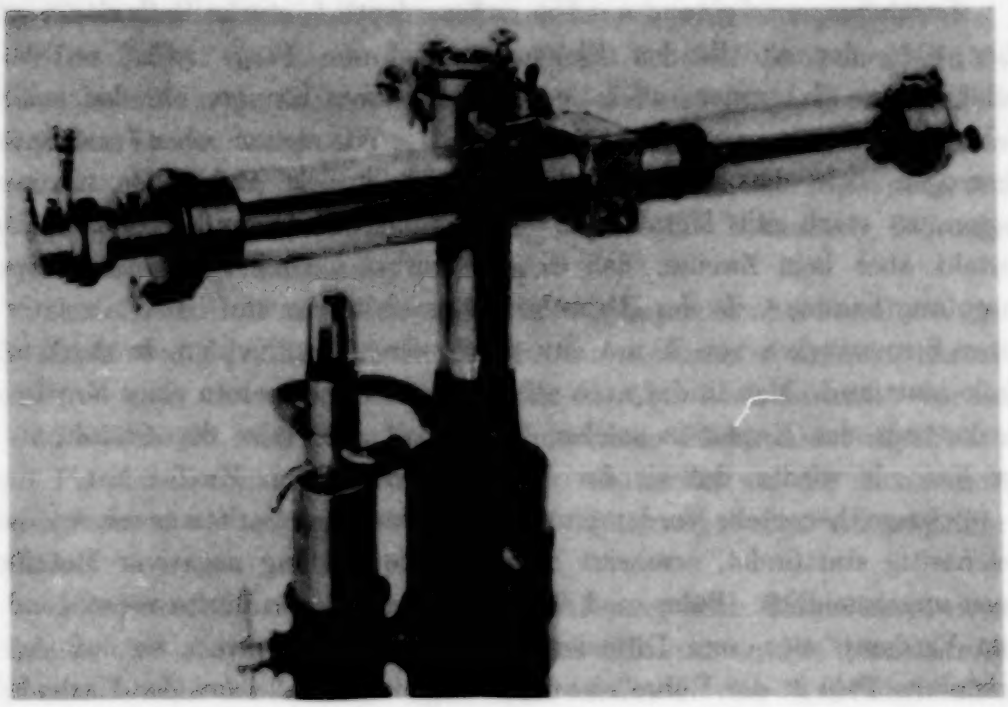


Fig. 27.
Dreielektrodenröhre nach Bouwers-Seemann, fest verschraubt mit einem das Ausfriergefäß enthaltenden Stahlrohrwinkel, der mit der vierstufigen Gaede-Diffusionspumpe starr fest verschraubt ist. Links Antikathode, verbunden mit Wasserspülung, rechts Glühkathode, ganz aus Metall. Schaltungsschema bei den Lochkameraaufnahmen Fig. 15, 18 und 19 vgl. Fig. 20 bis 22.

Messungen der oben genannten Verfasser, die restlichen 20% noch nachzuweisen.

Wenn es gelänge zu zeigen, daß die Zahl der reflektierten Primär- oder Photoelektronen in beiden Röhrentypen die gleiche ist, so würde die Ökonomie der Röntgenstrahlenerzeugung im Brennfleck selbst jedenfalls bei den Röntgenröhren mit Hohlkathode erheblich größer sein, auch wenn man die geringere Geschwindigkeit der reflektierten Elektronen, wie sie Lorenz nachgewiesen hat, berücksichtigt. Ob die in nächster Nähe wieder zurückfallenden und reflektierten Elektronen allerdings so dicht an einem punkt- oder strichförmigen Brennfleck niederfallen, daß die Helligkeit eines solchen Brennflecks, z. B. für Debye-Scherrer-Aufnahmen, wesentlich

vergrößert wird bei gleicher Stromstärke, konnte nicht entschieden werden. Bei großen Brennflecken kann dieses Resultat als gesichert gelten. Die Metall-Röntgenröhren mit Hohlkathode haben in bezug auf Ausnutzung der primären Energie einen Vorteil gegenüber den Metall-Röntgenröhren mit Hohlanode und auch in geringerem Maße gegenüber den gewöhnlichen Glas-Röntgenröhren.

Zerstäubungserscheinungen. Die außerordentlich starke Reflexion von über 50% der einfallenden Elektronen legt die Frage nahe, ob die reflektierten Elektronen auch Materie mitreißen können, ob also auch elektrische Anodenzerstäubung stattfindet. Wie schon oben erwähnt, überzogen sich die Porzellanisolatoren, die in die Hohlanode hineinragten, so stark mit Metall, daß sie metallischen Glanz erhielten. Es besteht aber kein Zweifel, daß es sich hierbei um rein thermische Verdampfung handelte, da der Brennfleck sehr klein war und bei den relativ hohen Stromstärken von 20 mA ein Anschmelzen des Kupfers in starkem Maße stattfand. Man findet nach sehr starkem Anschmelzen einer Kupferantikathode das Kupfer in solcher Menge auf der Hülse des Glühdrahts der Kathode wieder, daß sie das Aussehen von reinem Kupfer hat.

Solange thermische Verdampfung und Elektronenaustritt aus der Anode gleichzeitig stattfindet, erscheint demnach die Bildung negativer Metallionen unvermeidlich. Bahn- und Weglänge dieser Ionen dürfte vorwiegend vom Verdampfungs- und Diffusionsprozeß bestimmt werden, so daß das elektrische Feld in der Röhre nicht imstande ist, sie alle von der Kathode fernzuhalten, wie es bei Elektronen der Fall ist, wenn man von doppelten Stößen bei dem Reflexionsvorgang in der Anode absieht.

Es wurde kein Wert darauf gelegt, ein ganz besonders hohes Vakuum zu erzielen, da festgestellt worden war (vgl. S. 12), daß die Güte des Hochvakuums auf die Elektronenreflexion keinen nachweisbaren Einfluß innerhalb der hier benutzten Meßgenauigkeit ausübte. Erfahrungsgemäß finden sich bei unzureichendem Elektronenvakuum alle an der Spitze der Kathode und auf der Antikathode vorhandenen Metalle an allen Teilen des Entladungsraumes wieder. Es zerstäubt nicht nur der Glühdraht, sondern auch die mäßig warme Glühdrahthülse und die hoch erhitzten Nickelhaltedrähte des Glühdrahtes, letztere wahrscheinlich vorwiegend durch thermische Verdampfung, da sie dem Felde in sehr geringem Maße ausgesetzt sind.

Die Erfahrung, daß bei konstanter Gleichspannung eine viel stärkere Zerstäubung der Kathode stattzufinden scheint als bei Wechselspannung, dürfte darin ihre Erklärung finden, daß die Güte des Vakuums bei Gleich-

spannung nicht an den Leuchterscheinungen der Röhre erkannt werden kann. Die von der verkehrt gerichteten Phase erzeugten Leuchterscheinungen sind ungleich stärker als die von der Arbeitsphase erzeugten. Bei Gleichspannung in der richtigen Richtung fehlt dieses Kriterium für die Güte des Vakuums und führt zu Fehlschlüssen. Ganz besonders gilt dies bei Porzellanröhren und auch bei Röhren aus schwerem Flintglas, die unter der Wirkung der Kathodenstrahlen nur ganz schwach blau leuchten.

Das Fehlen des zuckenden Aufleuchtens der Isolationsrohre und die Ruhe des Milliamperemeterzeigers beweist *bei Gleichspannung* noch keineswegs das Vorhandensein eines wirklichen Hochvakuums. Erst durch Anlegen von Wechselspannung oder verkehrt gerichteter Gleichspannung entstehen bei nicht hinreichendem Hochvakuum die bekannten Störungserscheinungen der Entladung.

Auf diesen Umstand dürften die sich widersprechenden Resultate über die Zerstäubung der Kathode in Elektronenröntgenröhren meistens zurückzuführen sein. Es soll an anderer Stelle hierüber noch berichtet werden.

Tatsache ist, daß selbst in abgeschmolzenen Elektronenröntgenröhren mit Platinantikathode kein Wolfram vom Glühdraht auf der Antikathode nachgewiesen werden konnte, wenn die Evakuierung sachgemäß ausgeführt wurde.

Interferenzerscheinungen. Zum Schluß mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Intensitätsverteilung des reflektierten Elektronenstroms in den verschiedenen Richtungen wahrscheinlich vom Kristallcharakter des Antikathodenmaterials stark abhängt, solange der Brennfleck genügend kalt bleibt und auch kein noch so oberflächliches Schmelzen eintritt. Es muß grundsätzlich zur Interferenz der reflektierten Elektronen kommen. Die Interferenzfiguren, die auf einem Auffangschirm oder einer photographischen Platte beobachtet werden könnten, unterscheiden sich jedoch ganz wesentlich dadurch von den im feldfreien Raume erzeugten Elektroneninterferenzen, daß die reflektierten Elektronen erst nach Zurücklegen stark gekrümmter ballistischer Kurven auf die Platte fallen.

Es kommt auf jeden Fall zu einer Vergrößerung der Interferenzfiguren der rückwärts reflektierten Elektronen dadurch, daß das vom punktförmigen Brennfleck ausgehende Bündel vom entgegengerichteten elektrischen Felde pilzförmig ausgebreitet wird.

Freiburg i. Br., 24. April 1931.

Über dynamische (quantentheoretische) Erweiterung des Relativitätsprinzips.

Von **Heinrich Mandel** in Leningrad.

(Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Die bekannten Tatsachen der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie werden so formuliert, daß die Analogie zwischen der Bedeutung der kinematischen Bedingungen einer Messung in der Relativitätstheorie und der Bedeutung dynamischer Bedingungen in der Quantenmechanik klar zum Ausdruck kommt.

Als einfache *physikalische* Grundlage der Quantenmechanik werden meistens die physikalischen Betrachtungen Heisenbergs[1]), welche zu den sogenannten Ungenauigkeitsrelationen geführt haben, bezeichnet.

Diese Betrachtungen bedeuten eine Kritik der Beobachtungs- und Meßmöglichkeiten in Verbindung mit der Existenz eines minimalen Wirkungsquantums h, und dies vergleicht man mit Recht[2]) mit der Kritik der bekannten Versuche, welche seinerzeit das Relativitätsprinzip aus der Existenz einer maximalen Geschwindigkeit c abgeleitet hat.

Gerade dieser Vergleich lehrt uns aber am besten, daß eine derartige Kritik nur den kritisch-negativen Sinn (Inhalt) einer Theorie darstellen kann, der nicht nur durch den positiven Inhalt derselben ergänzt werden muß, sondern überhaupt nicht abgesondert von der vollen synthetischen Fassung formuliert werden darf, denn sonst könnte man zu Mißdeutungen geführt werden.

In Verbindung damit müssen wir die Behauptung Heisenbergs (a. a. O.), nämlich, daß im Gegensatz zu der Relativitätstheorie in der Quantenmechanik grundsätzliche Schwierigkeiten zum erstenmal in solchen Fragen auftreten, wie Möglichkeit einer „Trennung der Welt in Subjekt und Objekt"[3]), völlig bestreiten. Wir glauben, daß es vielmehr gestattet ist zu sagen, daß man in dieser Hinsicht in den beiden Fällen die gleiche Sachlage wiedertrifft und deswegen auch eine gleiche Methode zur Auflösung des Problems anwenden muß.

Aus der Existenz eines minimalen Wirkungsquantums folgt nach Heisenberg[1]) die Unmöglichkeit, zwei (nicht vertauschbare) Größen (vgl. z. B. den oft vorkommenden Fall — des Ortes eines Elektrons bei

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927.

[2]) Vgl. insbesondere W. Heisenberg, „Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie", S. 2 u. 49.

[3]) W. Heisenberg, a. a. O. Eine ausführliche Behandlung dieser Frage befindet sich bei N. Bohr, Die Naturwissensch. **17**, 483, 1929.

gegebener Energie oder andererseits der Energie des Elktrons an einem genau festgelegten Orte) unabhängig voneinander zu bestimmen, es besteht vielmehr zwischen ihnen ein eigenartiger dynamischer Zusammenhang. Die Entdeckung eines tieferen Zusammenhangs zwischen verschiedenen physikalischen Größen, als man bisher geahnt hat, ist nämlich ein wichtiger Erfolg der verfeinerten Methoden der neuen Quantenphysik.

Statt des Ortes z. B. könnten wir andere „dynamische Bedingungen" für die Energiemessung vorausgesetzt haben, wobei auch andere Zusammenhänge (mit anderen physikalischen Größen) zum Vorschein kommen würden.

Bereits in der klassischen Physik müssen die numerischen Werte bei Messung von Komponenten irgendeiner physikalischen Größe (Tensor) vom Range $\neq 0$ notwendigerweise von der räumlichen Lage des Koordinatensystems des Beobachters abhängig sein. In der Relativitätstheorie wird dieser Umstand so verallgemeinert, daß sie dort von der raum-zeitlichen Lage aller vier Richtungen des Koordinatensystems, und dies heißt von den kinematischen Bedingungen der Beobachtung (also des Subjekts), abhängen. Die physikalischen Größen sind dann Tensoren nicht im dreidimensionalen Raume, sondern in der vierdimensionalen Raum-Zeit-Welt R_4.

Die nächste Verallgemeinerung haben wir in der Quantenmechanik. Die physikalischen Größen sind dort Tensoren in einem noch mehr erweiterten Sinne der quantenmechanischen Transformationstheorie, und die Werte der Komponenten bei Messung einer Größe T vom Range $\neq 0$ hängen dort nicht nur von den *kinematischen*, sondern auch von den *dynamischen* Vorbedingungen der Beobachtung ab, d. h. von einem Minimum der notwendigen Beziehungen zu allen anderen Größen, deren quantitative Kenntnis zu einer gewissen gedankenexperimentellen Bestimmung des Wertes von T erforderlich war und deren Hauptachsen gerade das Koordinatensystem K im *dynamischen* (sogenannten Hilbertschen) Raume R_∞ bekanntlicherweise bilden. Dies System repräsentiert ebenso adäquat alle dynamischen Bedingungen der Messung, wie die kinematischen Bedingungen durch das gewöhnliche Koordinatensystem im R_4 repräsentiert waren.

Das dynamische Koordinatensystem K stimmt mit dem Eigensystem $\dot{K}$ von T im allgemeinen nicht überein, es können in ihm nicht die Hauptkomponenten $\underset{\lambda}{\dot{T}}$ von T bestimmt oder gemessen werden, wohl aber erhält man z. B. für die Diagonalkomponente des „i-ten Zustandes" mit Hilfe der Transformationsformeln den Ausdruck

$$T_{ii} = \int \underset{\lambda}{\dot{T}}\, \overline{\underset{\lambda}{\dot{\psi}_i}}\, \underset{\lambda}{\dot{\psi}_i}\, d\lambda,$$

der oft als Mittelwert oder Erwartungswert der Hauptkomponenten T_λ bezeichnet wird. Man beachte hierbei, daß (ebenso wie in der Relativitätstheorie) nicht jede der einzelnen Hauptkomponenten $\dot{T}_\lambda$ allein, sondern nur ihre Gesamtheit als eine physikalische Größe betrachtet werden darf.

Die möglichen dynamischen Verhältnisse des Subjekts bei einer Messung können verschieden sein, und dasselbe gilt also für die Koordinatensysteme im dynamischen Raume R_∞. Es ist wohl selbstverständlich sinnlos, von einem Messungsergebnis bezüglich der Komponente der Größe T unabhängig von den Messungsverhältnissen und also von dem Koordinatensystem im dynamischen Raume R_∞ ebenso wie in dem gewöhnlichen kinematischen Raume R_4 zu sprechen.

Offenbar kann dabei kein Koordinatensystem im R_∞ theoretisch bevorzugt werden, das Eigensystem jeder beliebigen Größe (oder jedes System von Größen) kann als Koordinatensystem gewählt werden [obwohl man praktisch sich oft auf die Energie bezieht, ebenso wie in der Relativitätstheorie, wo auch das Hauptachsensystem des Energietensors $\varkappa^{-1}(R_{ik}-\frac{1}{2}g_{ik}R)$ (sogenanntes Ruhsystem)[1]) immer ausgezeichnet ist; die Analogien können noch weiter getrieben werden].

Daß der positive physikalische Sinn der Quantenmechanik[2]) als einer dynamischen Relativitätstheorie in der erweiterten Invarianzforderung für alles, was man als Objektiv annehmen darf, also für alle physikalischen Größen und Gesetze besteht, braucht man jetzt (1931) nicht weiter zu begründen.

Wir können nun erwarten, daß in der Zukunft die fortschreitende Verfeinerung der experimentellen und der theoretischen Physik, durch die wir immer neue Zusammenhänge kennenlernen werden, als Folge eine neue Ausdehnung der Transformationsmöglichkeiten und daraufhin immer eine neue Erweiterung der Invarianzforderungen für physikalische Objekte mit sich bringen muß.

Die in R_∞ nicht-invarianten Begriffe dürfen nur noch eine relative Bedeutung beibehalten.

Die sogenannte ψ-Welle des Elektrons stellt in jedem Punkte x des R_4 einen Vektor im R_∞ dar und ist invariant. Diesen Vektor ψ kann man nach

---

[1]) Vgl. H. Mandel, ZS. f. Phys. **39**, 47, 1926.

[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 621, 1927; P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; vgl. P. A. M. Dirac, The principles of the Quantum Mechanics.

den Eigenfunktionen einer beliebigen Größe entwickeln und dabei die Komponenten ψ_i von ψ erhalten.

Im Laufe eines Experiments können verschiedene physikalische Größen gemessen werden, was einen Übergang von einem Koordinatensystem zum anderen zur Folge hat. Die Komponenten des Wahrscheinlichkeitsvektors ändern sich dabei wesentlich, jedoch kovariant, und der Vektor der ψ-Welle bleibt immer invariant erhalten.

Im Gegensatz zur „Welle" kann der klassische Begriff des „Partikels" (des Elektrons z. B.) nicht auf diese Weise in die Quantenmechanik übernommen werden, denn die meisten klassisch-mechanischen Eigenschaften desselben (wie z. B. der bestimmte Wert des Ortes, der Energie usw. des Partikels) lassen keine kovariante Formulierung zu und können deswegen keinen invarianten Sinn haben.

Es ist noch interessant, zu bemerken, daß andererseits die Diagonalkomponente eines Tensors $T(x', x'')$ im Eigensystem des Ortes x als Funktion des Ortes x' gedeutet werden kann, und daß auf diese Weise der Begriff des Feldes im R_4 in das Schema der dynamischen Relativitätstheorie des R_∞ sich einordnet.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.

Die Permeabilität der Ferromagnetika in hochfrequenten elektromagnetischen Feldern.

Von N. N. Malov in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1931.)

Es wurde die Permeabilität der ferromagnetischen Drähte in hochfrequenten Magnetfeldern untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Permeabilität von der Frequenz abhängt; für Eisendrähte ist diese Abhängigkeit sehr kompliziert.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Permeabilität der Ferromagnetika in hochfrequenten elektromagnetischen Feldern hat gezeigt, daß die Permeabilität nicht konstant bleibt, sondern sich mit der Frequenz ändert. Bei der Frequenz $f = 3 \cdot 10^{10}$ Hertz ist die Permeabilität der Ni- und Fe-Drähte beinahe der 1 gleich[1]). Mit abnehmender Frequenz nimmt die Permeabilität zu und nähert sich einem Grenzwert, der dem statischen Felde entspricht.

Einige Forscher fanden, daß die Permeabilität der ferromagnetischen Metalle nicht allmählich zunimmt, sondern durch eine Reihe von Maxima und Minima läuft, so daß ihr magnetisches Spektrum eine Reihe von Banden darstellt.

Andere Forscher aber, die die Abhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz bestätigten, stellen die Existenz der Banden in Abrede und nehmen an, daß sie auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden können[2]).

Vor kurzer Zeit hat Strutt[3]) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er die Permeabilität der ferromagnetischen Drähte im Frequenzgebiet von 10^6 bis zu 10^7 Hertz nach ihrer Erwärmung durch hochfrequente Ströme gemessen hatte. In dieser sehr sorgfältig ausgeführten Arbeit bestätigt der Verfasser die Abnahme der Permeabilität μ mit zunehmender Frequenz; das Maximum jedoch, das von Wwedensky und Theodortschik[4])

---

[1]) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914; **58**, 105, 1919.

[2]) O. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Ergänzungsband, Kap. XVII; siehe auch G. R. Wait, Phys. Rev. **29**, 566, 1927; L. Sokolow, Ann. d. Phys. **83**, 1136, 1927; R. Michels, Ann. d. Phys. **8**, 877, 1931.

[3]) M. J. O. Strutt, ZS. f. Phys. **68**, 632, 1931.

[4]) B. Wwedensky u. K. Theodortschik, Ann. d. Phys. **66**, 463, 1922.

bei der Frequenz $f = 3 \cdot 10^6$ Hertz gefunden worden war, fand er nicht[1]).

Es ist von Interesse, die Ergebnisse seiner Arbeit mit den meinigen, die nach ähnlicher Methode noch im Jahre 1929[2]) gefunden wurden, zu vergleichen.

Untersuchungsmethode. Um die möglichen Fehler, die durch zufällige zeitliche Veränderungen der hochfrequenten Stromstärke auftreten könnten, zu eliminieren, benutzte ich die Methode der gleichzeitigen Erwärmung von zwei hintereinandergeschalteten Drähten (Fig. 1): ein ferromagnetischer

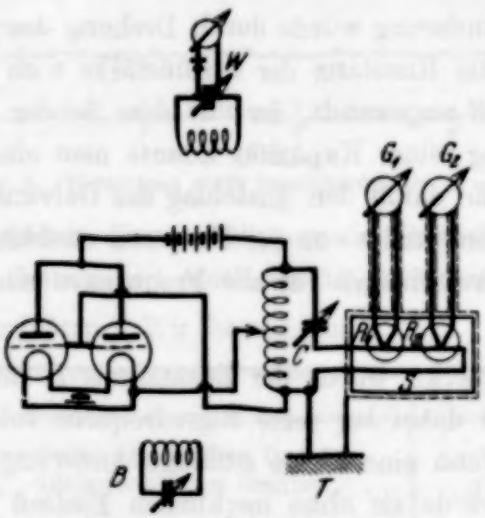


Fig. 1. Das Messungsschema.

Draht R_1 und ein unmagnetischer R_2, dabei war R_2 so dünn gewählt (Nr. 1 und 2, Tabelle 1), daß sein Widerstand von der Frequenz praktisch unabhängig blieb.

Die Drähte wurden in den Kondensatorzweig des Schwingungskreises eines Röhrensenders eingeschaltet (damit wurde die Gleichstromkomponente des Anodenstroms beseitigt). An den Drähten wurden mittels Schellack-

---

[1]) In der Arbeit von Strutt findet sich aber eine unverständliche Stelle. Bei Messungen von zwei Mustern desselben Eisendrahtes ($d = 59{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm) gibt der Verfasser folgende Zahlen an:

Tabelle 1: Stromstärke 36,0 mA; $\mu = 130$—140,
Tabelle 3: Stromstärke 36,2 mA; $\mu = 80$—90.

Der Verfasser ignoriert den Unterschied, welcher etwa 50% beträgt. Es ist unmöglich, diesen Unterschied dem Einfluß der Feldstärke zuzuschreiben, vielmehr blieb diese fast unveränderlich; dabei erwähnt der Verfasser keine anderen Faktoren.

[2]) N. Malov, ZS. d. angew. Phys. (russisch) **6**, Nr. 5, S. 27, 1929.

kügelchen die Thermoelemente (Cu — Pt; $d = 0{,}05$ mm; der Widerstand der Thermoelemente beträgt 3 bis 4 Ohm) befestigt, die mit den beiden Spiegelgalvanometern (G_1, G_2) verbunden worden waren. Die Drähte zusammen mit den Thermoelementen wurden an kleinen Ebonitscheiben befestigt und mit Glaskölbchen bedeckt, die auf die Ebonitscheiben mittels Picein aufgeklebt waren. Die Kölbchen befanden sich in einem Kasten, der mit Watte angefüllt, durch Stanniolblätter geschützt und geerdet war. Auch wurden die Zuleitungen der Thermoelemente zu den Galvanometern geschützt. Die Entfernung zwischen dem Kasten und dem Schwingungskreis beträgt etwa 50 cm.

Die Frequenzänderung wurde durch Drehung des Luftkondensators C ausgeführt. Um die Konstanz der Stromstärke i zu erreichen, habe ich einen Zusatzkreis B angewandt, der mit dem Sender lose gekoppelt war; durch die Änderung seiner Kapazität konnte man einen Teil der Senderenergie abführen und damit den Ausschlag des Galvanometers G_2 konstant halten; da der Widerstand r von der Frequenz unabhängig war, so könnte man bei gleichen Ausschlägen für alle Frequenzen eine konstante Stromstärke erreichen.

Wie schon bemerkt, wurde der Zusatzkreis B mit dem Sender sehr lose gekoppelt und dabei lag seine Eigenfrequenz sehr weit ab von der Sendefrequenz. Wenn eine kleine zufällige Änderung der Sendefrequenz entstehen sollte, würde sie ohne merklichen Einfluß auf die Menge der abgeführten Energie bleiben. Die Sendefrequenz wurde mittels eines Kurzwellen-Wellenmessers W vom Radiolaboratorium in Nishnij-Nowgorod mit einer Genauigkeit von 0,3% bestimmt.

Die Messungen, d. h. die Ablesungen der beiden Galvanometerausschläge, wurden fast gleichzeitig und 50 bis 60 Sekunden nach der Einstellung der notwendigen Stromstärke ausgeführt. Die Nullpunkte der beiden Galvanometer wurden während der Messungen kontrolliert und blieben vollständig konstant. Vor jeder Messungsreihe wurden die Thermoelemente mit 50 periodigem Wechselstrom oder mit Gleichstrom geeicht. Die Thermoelemente schaltete man dabei von den Galvanometern nicht ab, sondern es wurde eine Umschaltung der Zuleitungen zu den zu untersuchenden Drähten vorgenommen, so daß im Kreise Thermoelement—Galvanometer keine Änderung stattfinden konnte.

Die Ausschläge erreichten 50 Skalenteile, so daß die Genauigkeit der Ablesung etwa 0,5% betrug. In der Tabelle 1 sind die Angaben der untersuchten Drähte zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Material	Durchmesser d mm	Länge l cm	Leitfähigkeit $\sigma \cdot 10^4$ (CGSM)
1	Platin	0,025	1,7	0,93
2	Neusilber	0,20	1,5	0,32
3	„	0,20	1,4	0,32
4	Nickel	0,10	1,9	0,81
5	Eisen	0,10	1,3	0,83
6	„	0,043	1,6	0,65

Um die Genauigkeit der Messungen zu ermitteln, wurde der Widerstand des Neusilberdrahtes (Nr. 3) bestimmt. Man sieht (Fig. 2), daß das Ver-

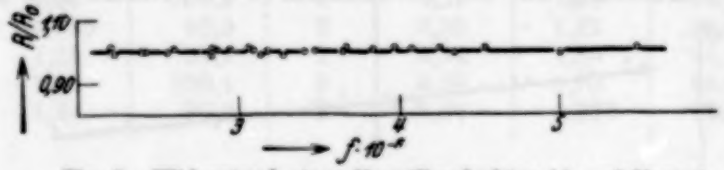


Fig. 2. Widerstand eines Neusilberdrahtes ($d = 0{,}20$ mm)

hältnis r/r_0, welches in diesem Falle von der Frequenz unabhängig bleiben muß, mit einer Genauigkeit von etwa 1% gemessen wurde.

Rechnungsverfahren. Wir bezeichnen:

	bei Hochfrequenz	bei Gleichstrom
den Widerstand des ferromagnetischen Drahtes . .	R	R_0
„ „ „ unmagnetischen Drahtes . . .	$r = r_0$	r_0
die Stromstärke	i	i
die Ausschläge des Galvanometers G_1	α_F	$\bar{\alpha}_F$
„ „ „ „ G_2	α	$\bar{\alpha}$

Man kann dann bei einer Gleichstrommessung schreiben:

$$\frac{\bar{\alpha}_F}{\bar{\alpha}} = A\frac{i^2 R_0}{i^2 r} = A\frac{R_0}{r} \tag{1}$$

(A ist eine Konstante); bei einer Messung bei hochfrequentem Strom haben wir

$$\frac{\alpha_F}{\alpha} = A\frac{i^2 R}{i^2 r} = A\frac{R_0}{r}\cdot\frac{R}{R_0} = \frac{\bar{\alpha}_F}{\bar{\alpha}}\frac{R}{R_0}, \tag{2}$$

woraus

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\bar{\alpha}}{\bar{\alpha}_F}\cdot\frac{\alpha_F}{\alpha} \tag{3}$$

folgt. Dies Verhältnis R/R_0 hängt bekanntlich von dem Koeffizient $\bar{k}$ ab, der die Entwicklungsstufe der Hautwirkung in dem Draht bestimmt:

$$\bar{k} = \pi\frac{d}{2}\sqrt{\sigma\mu f}. \tag{4}$$

wo d den Durchmesser des Drahtes, μ die Permeabilität, σ die Leitfähigkeit (in CGSM-Einheiten) und f die Frequenz bedeuten.

Die Werte von k, die den gemessenen R/R_0 entsprechen, findet man aus der Kurve von Zenneck. Wenn $R/R_0 > 1{,}5$ ist, kann man die einfache Beziehung

$$R/R_0 = k + 0{,}277 \tag{5}$$

benutzen.

Nach k berechnen wir die Permeabilität μ bei gegebener Stromfrequenz f. Die Werte R/R_0 sind mit einer Genauigkeit von etwa 1% bestimmt; die Ablesung auf der Zenneckkurve vergrößert den Fehler 1,5-

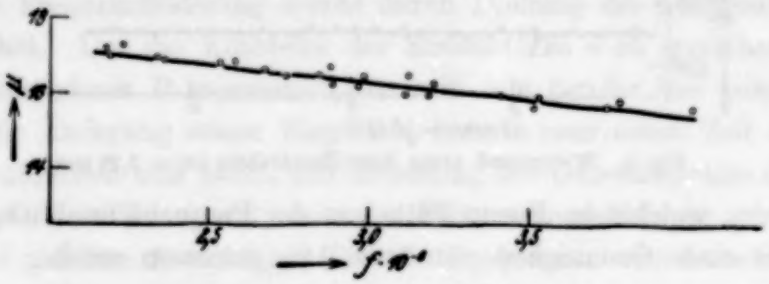


Fig. 3. Permeabilität eines Nickeldrahtes (d = 0,10 mm).

bis 2mal; im ganzen wird die Genauigkeit der Bestimmung der Permeabilität etwa gleich 3 bis 4% sein. Die Stärke des magnetischen Hochfrequenzfeldes H wird nach bekannter Formel

$$H = \frac{4\,i}{d} \text{ Gauß}$$

bestimmt.

Ergebnisse. In Tabelle 2 und in Fig. 3 sind die Angaben mitgeteilt, die die Permeabilität des Nickeldrahts (Nr. 4, Tabelle 1) kennzeichnen. Die Tabelle enthält zwei Messungsreihen, die an verschiedenen Tagen erhalten wurden. Die Permeabilität nimmt mit zunehmender Frequenz nach einem linearen Gesetz ab.

Tabelle 3 und Fig. 4 enthalten die Ergebnisse für einen Eisendraht (Nr. 5, Tabelle 1). Auch sind hier vier einzelne Serien zusammengestellt, die miteinander sehr gut übereinstimmen.

Tabelle 4 und Fig. 5 beziehen sich auf einen anderen Eisendraht (Nr. 6, Tabelle 1) und umfassen auch vier Einzelserien.

In beiden Fällen ist die Abhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz sehr kompliziert; in letzterem Falle nimmt im Frequenzgebiet von 2,1 bis 3,1 Megahertz die Permeabilität mit steigender Frequenz etwas zu.

Tabelle 2.

Nickeldraht, $d = 0{,}10$ mm; $l = 1{,}9$ cm; $H = 9{,}2$ Gauß; $A = 0{,}167$.

Frequenz $f \cdot 10^{-6}$	R/R_0	μ/A	Serie	Frequenz $f \cdot 10^{-6}$	R/R_0	μ/A	Serie
2,175	1,16	102,9	1	2,96	1,25	97,3	2
2,19	1,16	102,0	2	2,98	1,26	99,0	1
2,23	1,17	103,7	1	3,11	1,265	96,3	2
2,34	1,18	101,9	1	3,12	1,28	99,1	1
2,36	1,18	101,2	2	3,185	1,275	96,0	2
2,54	1,205	101,0	1	3,20	1,285	97,8	1
2,58	1,21	100,8	2	2,40	1,30	95,6	1
2,68	1,22	99,9	1	3,51	1,31	94,2	2
2,74	1,225	98,9	2	3,53	1,32	96,0	1
2,84	1,24	99,1	1	3,74	1,34	94,1	2
2,875	1,25	100,1	1	3,78	1,35	95,0	1
2,88	1,24	97,6	2	4,01	1,375	93,9	1

Tabelle 3.

Eisendraht; $d = 0{,}10$ mm; $l = 1{,}3$ cm; $H = 6{,}2$ Gauß; $A = 0{,}163$.

Frequenz $f \cdot 10^{-6}$	R/R_0	μ/A	Serie	Frequenz $f \cdot 10^{-6}$	R/R_0	μ/A	Serie
2,175	2,45	650	1	3,06	2,82	633	4
2,18	2,44	641	2	3,08	2,83	633	1
2,20	2,46	649	1	3,09	2,81	623	3
2,25	2,47	640	2	3,10	2,83	628	4
2,38	2,53	638	1	3,12	2,84	630	2
2,42	2,54	634	2	3,15	2,84	624	3
2,46	2,56	634	1	3,16	2,84	621	4
2,55	2,60	632	2	3,18	2,86	627	1
2,59	2,62	636	1	3,23	2,87	622	3
2,67	2,65	631	2	3,24	2,87	621	4
2,73	2,69	637	1	3,30	2,89	618	1
2,78	2,71	635	3	3,32	2,91	626	3
2,78	2,71	635	4	3,33	2,90	619	4
2,79	2,69	624	2	3,37	2,92	621	4
2,81	2,72	634	3	3,54	2,97	613	1
2,83	2,72	630	4	3,75	3,03	604	1
2,84	2,74	636	3	3,92	3,08	599	1
2,88	2,76	641	3	4,02	3,10	594	1
2,88	2,75	636	4	4,07	3,11	590	2
2,89	2,75	633	1	4,24	3,14	580	1
2,90	2,76	635	4	4,49	3,21	574	1
2,92	2,75	626	2	4,84	3,31	570	2
2,93	2,77	634	4	4,87	3,32	570	1
2,95	2,77	630	3	5,36	3,47	571	1
2,98	2,78	630	4	5,70	3,55	563	1
3,02	2,80	632	4	5,81	3,54	548	2
3,03	2,78	620	2	5,96	3,58	548	1

Bei weiterer Zunahme der Frequenz beginnt die Permeabilität zuerst langsam, dann etwas schneller abzunehmen.

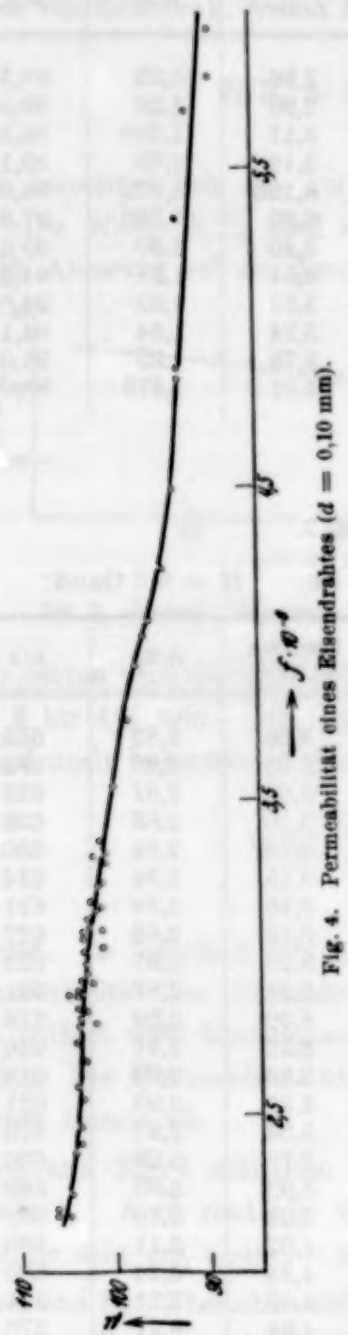


Fig. 4. Permeabilität eines Eisendrahtes ($d = 0{,}10$ mm).

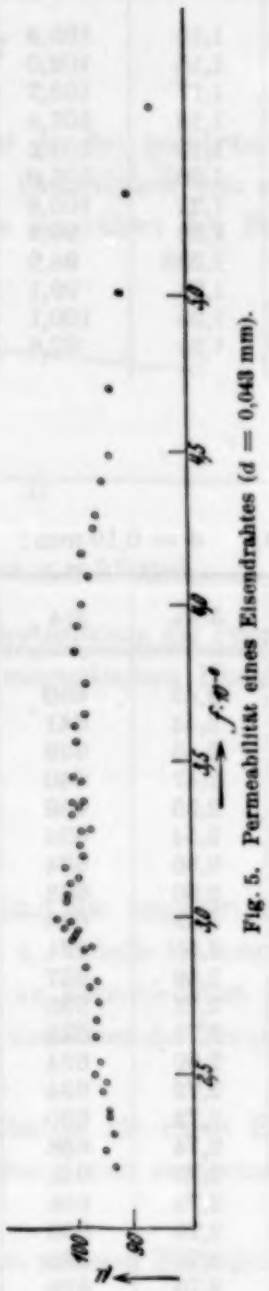


Fig. 5. Permeabilität eines Eisendrahtes ($d = 0{,}043$ mm).

Diese Ergebnisse beweisen, daß die Permeabilität der Nickel- und Eisendrähte mit Veränderung der Frequenz von 2 bis 5 Megahertz nicht konstant bleibt, sondern mit zunehmender Frequenz abnimmt.

Tabelle 4.

Eisendraht; $d = 0{,}043$ mm; $l = 1{,}6$ cm; $H = 5$ Gauß; $A = 1{,}125$.

Frequenz $f \cdot 10^{-6}$	R/R_0	μ/A	Serie	Frequenz $f \cdot 10^{-6}$	R/R_0	μ/A	Serie
2,21	1,11	82,7	3	3,20	1,235	86,9	3
2,26	1,12	84,1	4	3,23	1,24	87,1	4
2,31	1,12	82,7	3	3,23	1,24	87,1	1
2,37	1,13	83,7	4	3,28	1,24	85,8	2
2,38	1,13	83,5	3	3,28	1,25	87,8	3
2,45	1,14	84,5	3	3,33	1,26	88,5	4
2,48	1,14	83,7	3	3,36	1,26	87,9	3
2,50	1,15	86,2	4	3,37	1,265	88,6	1
2,54	1,15	84,7	3	3,38	1,26	87,3	2
2,62	1,16	85,5	4	3,44	1,27	88,0	1
2,67	1,165	85,0	3	3,45	1,28	89,8	3
2,73	1,17	84,9	3	3,45	1,275	88,6	4
2,73	1,17	84,9	4	3,57	1,285	87,9	1
2,78	1,18	86,0	3	3,61	1,29	87,9	2
2,80	1,18	85,3	3	3,66	1,29	86,5	1
2,84	1,19	87,0	4	3,75	1,30	86,4	1
2,90	1,20	87,3	1	3,85	1,32	87,9	1
2,91	1,195	86,1	2	3,94	1,33	87,7	2
2,93	1,21	89,0	1	4,00	1,33	86,5	1
2,94	1,21	88,8	2	4,10	1,34	85,9	1
2,96	1,21	88,1	4	4,17	1,35	86,4	1
2,97	1,22	90,0	2	4,25	1,35	84,9	2
2,99	1,22	89,4	3	4,29	1,355	84,7	1
3,00	1,23	91,3	1	4,40	1,36	83,4	1
3,06	1,23	89,6	2	4,48	1,36	82,0	1
3,07	1,23	89,4	3	4,70	1,39	82,2	2
3,12	1,235	89,0	1	5,00	1,41	80,0	2
3,13	1,23	87,7	3	5,33	1,43	77,8	2
3,17	1,245	89,8	2	5,61	1,44	75,2	2

Die Abhängigkeit des μ von f ist für einen Nickeldraht linear; für Eisendrähte ist diese Abhängigkeit komplizierter.

Der Gang der Permeabilität des Eisendrahtes von 0,1 mm Durchmesser fällt im allgemeinen mit demjenigen des Eisendrahtes, welcher seinerseits von Strutt untersucht wurde (Durchmesser 0,0596 mm), zusammen.

Für einen Nickeldraht fand Strutt die Unabhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz; unsere Untersuchungen ergaben aber eine lineare Abnahme der Permeabilität mit zunehmender Frequenz (in dem Gebiet von 2,2 bis 4 Megahertz ändert sich die Permeabilität um ungefähr 8%).

Die kleine Anomalie, welche für den Eisendraht $d = 0{,}043$ mm bei unseren Versuchen erhalten worden war, fand Strutt auch nicht.

Die beiden Arbeiten bestätigen die Abhängigkeit der Permeabilität des Eisendrahtes von der Frequenz des magnetischen Feldes.

Aber der Gang dieser Abhängigkeit für einen Eisendraht sowie auch die Veränderlichkeit der Permeabilität des Nickeldrahtes bedürften noch weiterer Untersuchung, die außerordentlich erwünscht ist, da man schon seit etwa 10 Jahren keine Übereinstimmung der Meinungen verschiedener Forscher erreichen kann und auch die Ergebnisse dieser Forscher sich sehr stark voneinander unterscheiden.

Herrn Prof. W. K. Arkadiew spreche ich für zahlreiche Ratschläge meinen verbindlichsten Dank aus.

Moskau, Magnetisches Laboratorium, 25. Mai 1931.

Anisotrope Flüssigkeiten („Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde.

Von **W. Kast** in Freiburg i. Br.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Das Debyediagramm der einem elektrischen Felde ausgesetzten anisotropen Schmelze des *p*-Azoxyanisol ist ein Faserdiagramm nach der Feldrichtung. Daraus folgt, daß die Elementarteilchen der Schmelze ein zu ihrer Achse (Molekelachse) paralleles permanentes Dipolmoment besitzen. Für seine Größe wird der 10^4fache Betrag des molekularen Moments als untere Grenze bestimmt. Im niederfrequenten Wechselfeld ist das Bild das gleiche. Offenbar ist die Dipolorientierung wegen der Größe des Moments in jeder Halbperiode bei sehr kleiner Amplitude bereits gesättigt. Oberhalb 20000 Hertz wird bei gleicher effektiver Feldstärke der Fasercharakter des Diagramms allmählich schlechter. Hier ist das Gebiet der Reibungsdispersion erreicht, die Schwingungszeit also bereits kleiner als die Relaxationszeit. Bei 300000 Hertz ist die Aufspaltung des Interferenzringes völlig verschwunden, bei noch höheren Frequenzen kehrt sie in der dazu senkrechten Richtung wieder. Die Dipole, die zunächst noch Zeit hatten, in der jeweiligen Feldrichtung stehen zu bleiben, erreichen diese bei 300000 Hertz während einer Halbperiode eben noch (brauchen also $^1/_{600000}$ sec, um sich um 180° zu drehen) und können bei noch höheren Frequenzen nur noch Schwingungen um die durch die Polarisationsanisotropie gegebene Gleichgewichtslage senkrecht zur Feldrichtung ausführen.

I. Das Verhalten der anisotropen [„flüssig-kristallinen"[1]) oder „nematischen"[2])] Schmelzen im magnetischen Felde ist schon von Lehmann[1]) beschrieben. Sie stellen ihre Teilchen mit den optischen Achsen parallel zu den magnetischen Kraftlinien. In der Richtung des Feldes verschwinden Trübung und Doppelbrechung; die Schmelze gleicht einer senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Platte eines einachsigen Kristalls[3]). Diese Einstellung ist die Folge der diamagnetischen Anisotropie[4]) der Teilchen. Die optische Achse ist die Richtung des kleinsten Diamagnetismus, also der größten Permeabilität.

Bezüglich des Verhaltens im elektrischen Felde findet sich in der zitierten zusammenfassenden Darstellung Friedels die allgemeine Feststellung, daß die „nematischen Körper" ihre optischen Achsen senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien stellen. Nach den dielektrischen Unter-

---

[1]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904.
[2]) M. G. Friedel, Ann. de phys. **18**, 274, 1922.
[3]) Ch. Mauguin, C. R. **152**, 1688, 1911.
[4]) G. Foex u. L. Royer, C. R. **180**, 1912, 1925.

suchungen des Verfassers[1]) erscheint bei p-Azoxyanisol und den anderen Verbindungen mit gleichendigen Molekeln diese Querstellung als Folge der dielektrischen Anisotropie der Elementarteilchen. Hier ist die Senkrechte zur optischen Achse die Richtung der größten Polarisierbarkeit. Bei den nematischen Schmelzen von Verbindungen mit ungleichendigen Molekeln fand Verfasser jedoch das entgegengesetzte dielektrische Verhalten. Zocher[2]), der auf diese Unstimmigkeit aufmerksam machte, konnte dann auch bei diesen Schmelzen im Gegensatz zu Friedel Parallelstellung der Teilchen zu den elektrischen Kraftlinien nachweisen. Außer dem induzierten Dipolmoment ist nun noch ein permanentes Dipolmoment als zweiter Angriffspunkt für das elektrische Feld denkbar. Liegt dieses, wie Zocher annimmt, bei den gleichendigen Molekeln quer, bei den ungleichendigen parallel zur Längsrichtung, so wird die Wirkung des elektrischen Feldes durch seine Anwesenheit nur der Größe nach beeinflußt. p-Azoxyanisol hat nach den Messungen von Ebert und v. Hartel[3]) und von Errera[4]) ein permanentes molekulares Moment von üblicher Größe ($2{,}3 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh.).

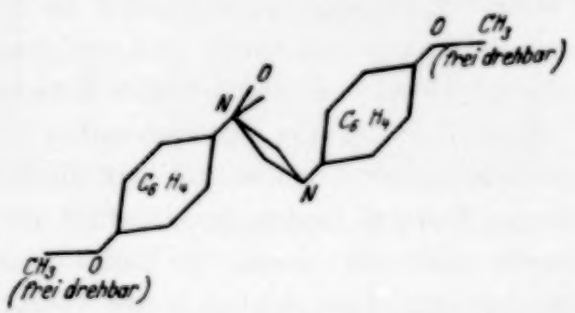
Auf Grund von Untersuchungen über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante (D. K.) des p-Azoxyanisol von Jezewski[5]), der früher unabhängig vom Verfasser ebenfalls die dielektrische Anisotropie dieser Schmelzen feststellte, sind nun aber Zweifel an der Querlage des permanenten Dipolmoments beim p-Azoxyanisol möglich. Jezewski findet nämlich nicht die erwartete Vergrößerung der D. K. beim Anlegen des elektrischen Feldes, sondern eine Verkleinerung, und diese Analogie mit der Wirkung eines magnetischen Feldes liegt nicht nur dem Vorzeichen des Effektes nach, sondern auch nach seinem ganzen Verlauf mit der Feldstärke vor, so daß man an dieselbe Einstellung der Teilchen in beiden Feldern glauben möchte. Das würde aber die Annahme eines permanenten Dipols in der Richtung der optischen Achse der Teilchen, also in der Längsrichtung der Molekeln bedeuten.

Jezewski[6]) umgeht diesen Widerspruch mit den Angaben über die Querstellung der Teilchen im elektrischen Felde und mit der gewöhnlichen Schreibweise der chemischen Formel des p-Azoxyanisol, indem er die Möglichkeit der Dreiachsigkeit des Polarisationsellipsoides und die

[1]) W. Kast, Ann. d. Phys. (4) **73**, 145, 1924.
[2]) H. Zocher, Phys. ZS. **28**, 790, 1927.
[3]) L. Ebert u. H. v. Hartel, Phys. ZS. **28**, 786, 1927.
[4]) J. Errera, Phys. ZS. **29**, 426, 1928.
[5]) M. Jezewski, ZS. f. Phys. **51**, 159, 1928; **52**, 878, 1929.
[6]) M. Jezewski, ZS. f. Krist., **79**, 317, 1931.

Lage des Dipols senkrecht zum Molekül in der Richtung einer mittleren Polarisierbarkeit diskutiert, während Verfasser[1]) unter diesem Zwange versuchte, die D. K.-Verkleinerung als eine die zu erwartende Vergrößerung überkompensierende Wirkung der Orientierung der Dipole (Orientierungspolarisation) zu deuten. Ornstein[2]) dagegen führt die Annahme eines Dipolmoments in der Längsrichtung der Molekeln als die naheliegendste durch und diskutiert besonders die Wechselwirkung zwischen dem an dem permanenten Dipol angreifenden längsdrehenden Moment D_1 vom Betrage $p \cdot \mathfrak{E} \cdot \cos \varphi$ und dem an dem induzierten Dipol angreifenden querdrehenden Moment $D_2 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, v \cdot \mathfrak{E}^2 \cdot \sin \varphi \cos \varphi$. Es bleibt dann die Möglichkeit, daß bei den, den Friedelschen Angaben zugrundeliegenden Versuchen, so hohe Feldstärken angewendet wurden, daß das querdrehende Moment, das ja mit dem Quadrat der Feldstärke wächst, das andere überwog. Aus demselben Grunde erwartet Ornstein bei größeren Feldstärken, als Jezewski sie angewendet hat, wieder eine Zunahme der D. K.

An sich ist es nichts Ungewöhnliches, daß die Richtungen der größten Polarisierbarkeit (des induzierten Dipolmoments) und des permanenten Dipolmoments nicht zusammenfallen, sondern senkrecht aufeinanderstehen. Dieser Fall liegt vielmehr bei allen Molekeln mit negativer Kerrkonstanten vor. Und auch die chemische Formel des p-Azoxyanisol läßt bei winkliger Schreibweise der Valenzen der beiden drei- bzw. fünfwertigen Stickstoffatome die Lage des permanenten Dipols parallel zur Längsrichtung der Molekel zu. Immerhin bedeutete diese Annahme bisher aber nur eine, wenn auch die einfachste Erklärungsmöglichkeit der Jezewskischen Ergebnisse. Ich habe deshalb das Röntgendiagramm nach Debye zu Hilfe genommen, um die Lage des Dipolmoments direkt zu ermitteln.



II. Vor längerer Zeit konnte Verfasser[3]) bereits den Vorgang der magnetischen Orientierung der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisol im Röntgenbild nachweisen. Es zeigt sich ein Faserdiagramm nach der Feldrichtung (Fig. 1 oben rechts), das in der Parallelorientierung der

[1]) W. Kast, ZS. f. Krist. **79**, 158, 1931.
[2]) L. S. Ornstein, ZS. f. Krist. **79**, 105, 1931.
[3]) W. Kast, Ann. d. Phys. (4) **83**, 418, 1927.

Molekelachsen zu den Kraftlinien leicht seine Erklärung findet. Die aus dem Ringdurchmesser und der Wellenlänge der Röntgenstrahlen (Cu $K\alpha$) zu berechnende Identitätsperiode entspricht danach dem mittleren Querabstand der Molekeln. Diese Versuche sind unterdessen von Herrmann[1]) und Mitarbeitern ebenfalls mit Cu$K\alpha$-Strahlung wiederholt worden. Sie bestimmten die Größe der Identitätsperiode zu 4,6 Å. Eine zweite Identitätsperiode, die sie in Erweiterung meiner Ergebnisse gefunden zu haben glaubten, hat sich als nicht reell herausgestellt. Der entsprechende zweite, etwas engere Ring muß vielmehr demselben Abstand, aber einer härteren Strahlung (Bremsstrahlung) zugeschrieben werden[2]).

Für die Versuche im elektrischen Felde wurde die frühere Versuchsanordnung im wesentlichen beibehalten. Als Behälter für die Schmelze diente jetzt jedoch ein Gefäß, daß aus einem Glasring mit untergeklebtem Boden aus 0,1 mm dicken Acetylcellulosefilm gebildet wurde. Dieser ertrug die notwendigen Temperaturen (120 bis 140° C) ohne weiteres, während die gewöhnlichen Nitrocellulosefilms nach kurzer Zeit erweichten und sich zersetzten. Das Gefäß enthielt zwei Platinelektroden, von der Größe 3×6 mm^2 und einem Abstand von 4 bis 5 mm, zwischen denen das elektrische Feld horizontal verlief und von dem Röntgenstrahlbündel vertikal durchsetzt wurde. Die durchstrahlte Schichtdicke betrug etwa 1 bis 2 mm.

Ohne Feld ist der Interferenzring völlig gleichmäßig geschwärzt, wenn man die Vorsicht beachtet, daß die Substanz direkt aus dem pulverförmigem Zustand, in dem sie eingefüllt wird, aufgeschmolzen ist. Ist die Schmelze aber erst einmal im Gefäß auskristallisiert und dann wieder aufgeschmolzen, dann zeigt sich eine Verstärkung des Ringes in dem zum Felde parallelen Durchmesser. Ein solches Bild ist in Fig. 1 oben links reproduziert. Diese Aufspaltung des Ringes verrät eine Ordnung der Teilchen der Schmelze parallel zu den Elektroden, die von dem durch ein Temperaturgefälle senkrecht diesen geordneten Wachstum der festen Kristalle herrühren dürfte.

Im elektrischen Felde konstanter Spannung ist bei 220 Volt an den Elektroden, also einer Feldstärke von rund 500 Volt/cm, nunmehr der zum Felde senkrechte Durchmesser deutlich verstärkt (Fig. 1 mitten links) und damit die Parallelstellung der Teilchen zu den elektrischen Kraftlinien entgegen der Wirkung der Polarisationsanisotropie nachgewiesen. Damit glaube ich die Lage des Dipolmoments in der Achse der Teilchen (Molekel-

[1]) P. W. Glamann, K. Herrmann u. A. H. Krummacher, ZS. f. Krist. **74**, 73, 1930.

[2]) K. Herrmann u. A. H. Krummacher, ZS. f. Krist. **79**, 139, 1931.

Ohne Feld

Magnetfeld 1000 Gauß

Gleichspg. 500 Volt/cm

Gleichspg 7200 Volt/cm

Wechselspg. 500 Volt/cm, 50 Per.

Wechselspg. 500 Volt/cm, 1200 Per.

Fig. 1.

p-Azoxyanisol, Kr. Fl. (124° C).

achse) nachgewiesen zu haben. Zocher[1]) äußert zwar nach meiner vorläufigen Mitteilung[2]) Bedenken gegen diese Lage des Dipolmoments, weil die Richtung der größten Polarisierbarkeit gerade senkrecht dazu steht und auch die chemische Formel damit schwer vereinbar wäre. Doch nachdem ich oben bereits gezeigt habe, daß diese beiden Punkte keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereiten, glaube ich, daß es nicht notwendig ist, die richtende Wirkung eines Substanztransports zwischen den Elektroden oder die Leitfähigkeitsanisotropie für die Parallelstellung der Teilchen zu den elektrischen Kraftlinien verantwortlich zu machen. Zudem betrug der Widerstand der Schmelze zwischen den Elektroden je nach der Füllung 20 bis 50 Megohm, der Strom also auch bei der höchsten verwendeten Spannung von 3000 Volt nur 10^{-4} Amp.

Bei höheren Feldstärken sollte sich nun nach Ornstein eventuell auch das von der Polarisationsanisotropie herrührende querdrehende Moment geltend machen. Deshalb wurden die Aufnahmen bei 1000, 1900 und 7200 Volt/cm wiederholt, die letzte Aufnahme ist in Fig. 1 mitten rechts reproduziert. Die Sicheln werden immer kürzer und dicker, die Parallelorientierung wird also immer besser. Von einer Gegenwirkung des zweiten Drehmoments ist nichts zu bemerken, so daß es auch in hohen Feldern nicht möglich scheint, die Angaben Friedels über die Querstellung der Teilchen zu bestätigen.

Dieser experimentelle Befund kann nun in die Ungleichung gekleidet werden:

$$D_1 = p \cdot \mathfrak{E} \gg D_2 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, v \cdot \mathfrak{E}^2,$$

oder nach Einsetzen der Zahlenwerte in den Ausdruck für das zweite Moment, nämlich 0,1 für $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ nach den Messungen von Jezewski und vom Verfasser und $4 \cdot 10^{-15}$ cm^3 für v nach der berichtigten[3]) Rechnung von Fréedericksz und Repiewa[4]):

$$p \cdot \mathfrak{E} \gg 4 \cdot 10^{-16} \cdot \mathfrak{E}^2.$$

Daraus folgt, da die Gleichung noch für $\mathfrak{E} = 7200$ Volt/cm oder 24elst.Einheiten gilt:

$$p \gg 10^{-14} \text{ elst. Einh.}$$

Es ergibt sich also, daß die ungewöhnliche Größe des auf den permanenten Dipol ausgeübten Drehmoments, die ja auch schon aus den Jezewskischen

[1]) H. Zocher, ZS. f. Krist. **79**, 336, 1931.
[2]) W. Kast, ZS. f. Krist. **79**, 316, 1931.
[3]) V. Fréedericksz u. V. Zolina, ZS. f. Krist. **79**, 264, 1931.
[4]) V. Fréedericksz u. A. Repiewa, ZS. f. Phys. **42**, 532, 1927.

Kurven hervorgeht, auf eine ungewöhnliche Größe des Dipolmoments zurückgeführt werden muß. Bei der bekannten normalen Größe des molekularen Dipolmoments des p-Azoxyanisol bedeutet das, daß in den Elementarteilchen der nematischen Schmelze mindestens 10^4 ausgerichtete molekulare Dipole enthalten sein müssen, daß also in den von der Schwarmtheorie angenommenen Gruppen von 10^5 bis 10^6 parallelliegenden Molekeln der Fall der Ausrichtung der molekularen Dipole vorliegen muß, der Born[1]) in seiner Theorie der anisotropen Flüssigkeiten vorschwebte. Allerdings kann es sich dabei nicht um eine „Selbsterregung" handeln — dazu ist das molekulare Moment zu klein[2]) —, vielmehr muß die von der Kugelform stark abweichende Gestalt der Molekeln und die dadurch bedingte Abhängigkeit der potentiellen Energie von der gegenseitigen Lage der Molekeln mit herangezogen werden. Natürlich müssen nun zwischen den starken Dipolen der Schwärme erhebliche Richtwirkungen auftreten, und als solche sind wohl die beobachteten Richtwirkungen zwischen den Schwärmen zu verstehen, wie sie besonders stark von den durch äußere Einwirkungen orientierten Randschichten ausgehen.

III. Nach den verschieden starken Feldern konstanter Richtung wurden nun Wechselfelder angewendet, um das zweite querdrehende Moment nachzuweisen. In niederfrequenten Feldern (50 und 1000 Hertz) ergibt sich dasselbe Bild wie bei Gleichspannung. Offenbar ist die Zeit, während der die Teilchen in Bewegung sind, hier noch so klein gegenüber der Zeit, während der das Feld in der gleichen Richtung wirkt, also auch noch gegen $^1/_{2000}$ Sekunde, daß die Dipole praktisch während der einen Halbperiode in der einen, während der anderen in der entgegengesetzten Richtung parallel zu den Kraftlinien stehen. Es ist aber insofern ein Unterschied gegenüber den Aufnahmen mit Gleichspannung vorhanden, als die Sicheln des amorphen Ringes hier bei derselben Feldstärke viel kürzer und dicker, die Dipole also viel besser in die Feldrichtung eingestellt sind (Fig. 1 unten). Doch ist diese Tatsache wohl verständlich, wenn man bedenkt, daß es sich bei Gleichspannung um statische, bei Wechselspannung dagegen um dynamische Kraftwirkungen handelt. Das dauernde Wechseln der Richtung des Drehmoments führt offenbar zu einer Auflockerung der der Einstellung hinderlichen gegenseitigen Verknüpfungen der Schwärme.

Mit steigender Frequenz aber ändert sich nun das Bild. Bei gleicher Feldstärke werden die Sicheln von 25000 Hertz an allmählich immer länger und schmäler (Fig. 2 oben und mitten), und bei 300000 Hertz ist die

[1]) M. Born, Ber. d. Berl. Akad. 1916, S. 614.
[2]) L. Ebert u. H. v. Hartel, a. a. O.

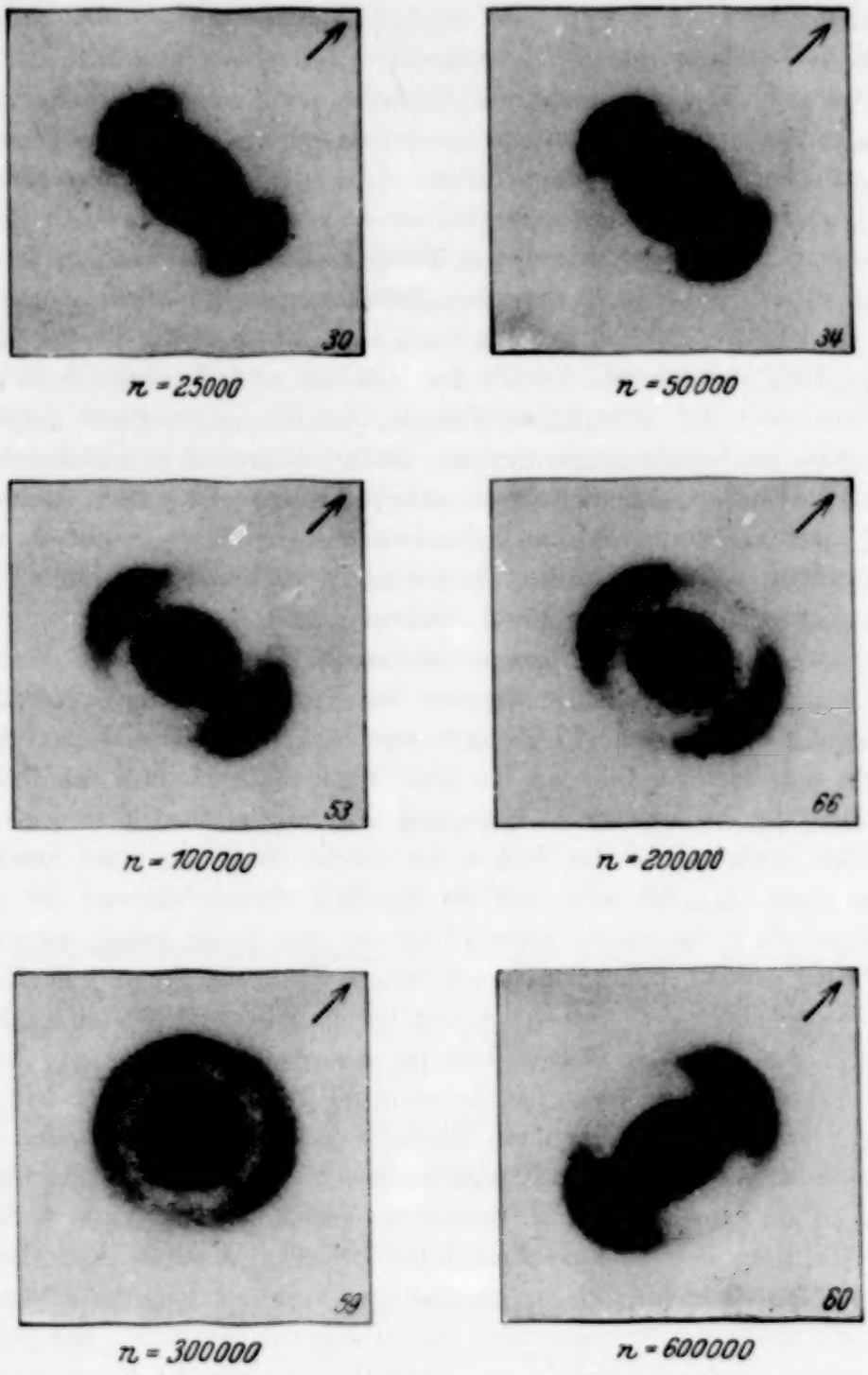


Fig. 2.

p-Azoxyanisol, Kr. Fl. (124° C) im Wechselfeld, Frequenz n, 650 Volt/cm.

Schwärzung auf dem ganzen Ring völlig gleichmäßig (Fig. 2 unten links). Ich möchte daraus den Schluß ziehen, daß das Verhältnis der Zeit τ', die die Dipole für eine Drehung um 180° brauchen, zu der halben Schwingungsdauer, also der Zeit, während der das elektrische Feld seine Richtung beibehält, jetzt mit steigender Frequenz sich dem Werte 1 nähert und ihn bei 300000 Hertz erreicht.

Im einzelnen möchte ich den Vorgang folgendermaßen beschreiben Gegenüber dem von der Polarisationsanisotropie herrührenden Drehmoment ist die Querlage zu den elektrischen Kraftlinien die Gleichgewichtslage der Teilchen. In dieser Lage ist dieses Drehmoment unabhängig von der Richtung des Feldes stets Null. Dem an dem permanenten Dipol angreifenden Drehmoment gegenüber kommen aber die bei der Abweichung von der Querlage geweckten rücktreibenden Kräfte nicht in Betracht. Die Dipole folgen also dem Felde und stellen sich in seine Richtung ein. Bei Wechselfeldern ganz geringer Frequenz muß dabei die Stellung der Dipole in jedem Augenblick durch die Wechselwirkung zwischen dem vom Felde ausgeübten Drehmoment und der Wärmebewegung gegeben sein. Offenbar reicht aber im Gegensatz zu den Verhältnissen bei gewöhnlichen Dipolflüssigkeiten die Feldstärke wegen des ungewöhnlich großen Dipolmoments schon lange bevor sie ihren Maximalwert erreicht, aus, die Dipole völlig in die Richtung des Feldes zu zwingen. Von dem Wert $E' = E_0 \sin \alpha$ bis $E'' = E_0 \sin (\pi - \alpha)$, wobei $\alpha \ll \pi$ ist, stehen also die Dipole in der Richtung des Feldes. Dabei ist der Winkel α und mit ihm der Bruchteil $\left(1 - \frac{2\alpha}{\pi}\right)$ einer halben Periode, währenddessen die Dipole eingestellt bleiben, bei konstanter Spannung frequenzunabhängig, so lange die Schwingungsdauer groß ist gegen die Relaxationszeit τ der Teilchen. Infolgedessen kann sich in diesem Gebiet das Röntgendiagramm nicht mit der Frequenz ändern.

Steigt aber die Frequenz so weit, daß das Produkt $\nu \cdot \tau$ von der Größenordnung Eins wird, dann muß sich ein Zurückbleiben der Dipolorientierung gegenüber der Feldstärke bemerkbar machen. Die Dipole erreichen die Feldrichtung jetzt erst bei einer größeren Amplitude, so daß der Bruchteil einer halben Periode, währenddessen sie eingestellt bleiben, kleiner ist. Bei noch höheren Frequenzen braucht dann die Gegenwirkung der Wärmebewegung überhaupt nicht mehr berücksichtigt zu werden. Wir können dann so rechnen, als ob die Orientierung der Dipole erhalten bleibt, bis die Feldstärke durch Null gegangen ist und einen bestimmten entgegengesetzten Betrag $E_1 = E_0 \sin (\pi + \varphi)$ erreicht hat. Erst dann beginnen

die Teilchen sich umzudrehen und erreichen nach einer bestimmten Zeit τ', während der die Feldstärke bis zu dem Wert $E_2 = E_0 \sin(\pi + \varphi + \psi)$ weitersteigt, die entgegengesetzte Lage parallel zum Felde. In dieser verharren sie nun, bis das Feld sich wieder umgekehrt und den Wert $E_1' = E_0 \sin(2\pi + \varphi) = E_0 \sin \varphi$ erreicht hat, dann beginnen sie wieder umzuklappen, und so fort. Das Vorhandensein der Phasenverschiebung φ

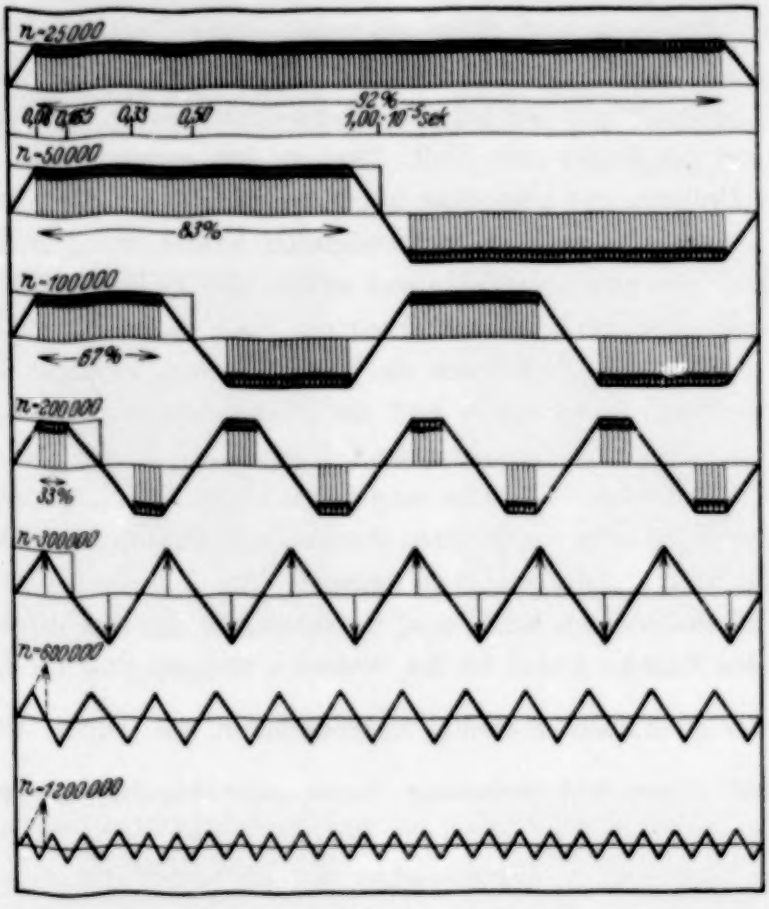


Fig. 3.
Stellung der Dipole im elektrischen Wechselfeld der Frequenz n.

zwischen der Drehung der Teilchen und dem Wechselfeld ist für das Röntgendiagramm belanglos; es kommt wieder nur darauf an, wie lange die Dipole jedesmal in der Feldrichtung stehen bleiben. Diese Zeit ist nun offenbar gleich der Differenz der den Winkeln π und ψ entsprechenden Zeiten. Von diesen nimmt die erste, die halbe Schwingungsdauer T, mit wachsender Frequenz ab, während die andere, eben die Zeit τ', die die Teilchen für eine halbe Umdrehung brauchen, definitionsgemäß konstant bleibt, so daß die Differenz mit wachsender Frequenz abnimmt und für $\frac{1}{2} T = \tau'$ schließlich Null wird, wie das die Fig. 3 schematisch veranschaulicht.

Dieser Gang ist es, der in der abnehmenden Aufspaltung des Interferenzringes im Röntgenbild zum Ausdruck kommt.

Aus der Überlegung, daß das Röntgendiagramm, solange die erste Art der Dipolbewegung vorliegt, sich mit der Frequenz nicht verändern kann, läßt sich nun eine untere Grenze für die Relaxationszeit angeben. Denn da, wo wir zum ersten Male eine Veränderung des Röntgenbildes wahrnehmen, ist das Produkt aus Frequenz und Relaxationszeit von der Größenordnung Eins geworden. Nun läßt sich das naturgemäß nur sehr ungenau angeben, doch ist es bei der Frequenz 25000 deutlich der Fall, und daher:

$$\tau > \frac{1}{25000} = 0{,}4 \cdot 10^{-4}\,\text{sec}.$$

Die für die zweite Bewegungsart charakteristische Zeit τ', die die Dipole brauchen, um sich unter der Einwirkung des Feldes um 180° zu drehen, läßt sich dagegen genauer bestimmen. Unter Einsetzen der Frequenz, bei der die Aufspaltung völlig verschwunden ist, berechnet sich:

$$\tau' = \frac{1}{2}\,T = \frac{1}{2n} = \frac{1}{600\,000} = 1{,}7 \cdot 10^{-6}\,\text{sec}\,(\pm 10\,\%), \quad \text{bei } 124^{0}\,\text{C}.$$

Wenn die Frequenz weiter steigt, wird nun $\frac{1}{2}\,T < \tau'$. Das bedeutet aber, daß die Teilchen jetzt die Richtung der Kraftlinien nicht mehr voll erreichen können. Ihre Bewegung kann daher jetzt als eine Art erzwungene Schwingung um die durch die Polarisationsanisotropie gegebene Gleichgewichtslage, also die Lage senkrecht zu den Kraftlinien, angesehen werden. Denn auch, wenn man von einer beliebigen Anfangslage ausgeht, ist es notwendig, daß die Bewegung nach kurzer Zeit symmetrisch zu dieser Lage wird, da bei Annäherung an sie die Summe der Drehmomente $D_1 + D_2$, nach ihrer Überschreitung aber nur noch deren Differenz wirkt. Ganz dementsprechend zeigen sich nun im Röntgendiagramm zwei Sicheln, die anders herum stehen, ein Faserdiagramm nach der zum Felde senkrechten Richtung, das das Vorhandensein der erwarteten Gleichgewichtslage beweist (Fig. 2 unten rechts). Fig. 3 veranschaulicht auch für diese Frequenz (600000) die Bewegung der Teilchen und läßt weiter erkennen, daß bei noch höherer Frequenz die Amplitude der Abweichungen von der Querlage immer kleiner, die Sicheln des amorphen Ringes also immer kürzer und dicker werden müssen.

Eine letzte Meßreihe galt noch der Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Zeit τ'. Es war mindestens eine Parallelität mit der Viskosität zu erwarten. Die Versuche bei 118, 124 und 130° C mit einer Frequenz von 200000 zeigen, daß die Zeit τ' bei 118° C wenig kleiner nur

als $^1/_{400000} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec ist, während man sich bei steigender Temperatur noch weiter davon entfernt (Fig. 4). Die Abnahme ist stärker, als sie nach dem Gang der Viskosität erwartet werden konnte und hat vielleicht ihren Hauptgrund in einer Abnahme der Teilchengröße. Doch läßt die bisherige nur qualitative Untersuchung darüber keine genauere Aussage zu.

Fig. 4. p-Azoxyanisol, Kr. Fl., im Wechselfeld, Frequenz 200000, 650 Volt/cm.

IV. Die Diskussion der Versuchsergebnisse wird zweckmäßig mit der Besprechung des Einflusses der aus den Röntgendiagrammen gefolgerten Bewegung der Dipole auf die D. K. verbunden. In gewöhnlichen Dipolflüssigkeiten ist der Anteil der Orientierungspolarisation an der D. K. frequenz- und spannungsunabhängig, solange die Dipole der Frequenz folgen können. Die Drehungen, die sie zur Feldrichtung hin ausführen, sind dabei so klein, daß die Langevinsche Funktion, die den Zusammenhang zwischen dem mittleren Moment der Volumeneinheit und der elektrischen Feldstärke gibt, durch das erste Glied ihrer Entwicklung, also eine lineare Funktion der Feldstärke ersetzt werden kann. Ein Sättigungseffekt, also ein Einfluß der Glieder höherer Ordnung, ist nur bei Überlagerung eines sehr hohen statischen Feldes über die Meßfrequenz und nur mit den empfindlichsten Methoden eben nachweisbar. Hier dagegen liegt, wie es schon die Kurven von Jezewski vermuten ließen und die Röntgenaufnahmen unmittelbar ergeben haben, der Fall vor, daß eine völlige Einstellung der Dipole in die Feldrichtung eintritt, und zwar schon bei Feldstärken, die klein sind gegen den Maximalwert, der in jeder Halbperiode erreicht wird. Diese notwendige Folge der extremen

Größe des Dipolmoments der Teilchen ist zugleich die Erklärung dafür, daß auch bei den ganz niedrigen Frequenzen, bei denen die Stellung der Dipole in jedem Augenblick der Wechselwirkung zwischen der Feldstärke und der Wärmebewegung entspricht, die D. K. kleiner ist als bei gewöhnlichen Dipolflüssigkeiten. Denn von dem Moment an, wo die Einstellung der Dipole sich der Sättigung nähert, wächst die Orientierungspolarisation nicht mehr proportional mit der Feldstärke und bleibt nach erreichter Sättigung sogar konstant, so daß der von der Dipolorientierung herrührende Anteil der D. K. erst langsam und dann umgekehrt proportional der Feldstärke abnehmen muß. Dabei ist er aber im Mittel über eine Halbperiode frequenzunabhängig, jedoch nicht spannungsunabhängig. Er muß vielmehr mit wachsender Effektivspannung abnehmen.

In dem anschließenden Frequenzgebiet, in dem die Dipole dem Wechselfelde nicht mehr unmittelbar folgen können, sondern die Feldrichtung erst verspätet erreichen und mit wachsender Frequenz immer kürzere Zeit nur in ihr verweilen können, muß die D. K. sich nun mit der Frequenz ändern. Es entspricht dem Gebiet der Reibungsdispersion, also dem Absinken der D. K. zum optischen Wert bei gewöhnlichen Dipolflüssigkeiten. Die wenigen vorliegenden Messungen über die D. K. der anisotropen Schmelzen lassen zwar noch keine Abhängigkeit der D. K. von der Frequenz (und der Spannung) erkennen, doch ist es auch schwer, für diesen ungewöhnlichen Fall die Erwartung quantitativ anzugeben. Zudem ist nach den Messungen von Errera[1]) der Anteil der Deformationspolarisation P_0 an der D. K. ungewöhnlich groß (molekulare Gesamtpolarisation $P = 190$, $P_0 = 82$, gegenüber $P = 161{,}5$, $P_0 = 16$ beispielsweise beim Aceton). Obgleich nun auch der von Debye gegebene Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit τ und der Reibungskraft, die die Teilchen bei der Drehung erfahren, infolge der auftretenden Sättigung hier nicht gelten kann, muß doch aus dem in der Größenordnung 10^{-4} sec gegenüber 10^{-10} sec bei gewöhnlichen Dipolflüssigkeiten liegenden Wert dieser Zeit wieder auf eine vielfach molekulare Größe der Teilchen im Sinne der Schwarmtheorie geschlossen werden, um so mehr, als nach den Messungen von Schenck[2]) die Viskosität der Schmelze von der Größenordnung der des Wassers bei 0° C ist.

Die zweite kritische Schwingungszeit τ', bei der die Aufspaltung des Röntgenbildes verschwunden ist, die Dipole also die Feldrichtung inner-

[1]) J. Errera, a. a. O.
[2]) R. Schenck, Krist. Flüssigkeiten u. flüss. Kristalle, Leipzig 1905.

halb jeder Halbperiode eben noch erreichen, aber nicht mehr in ihr verweilen können, kann vielleicht als eine charakteristische Konstante der nematischen Struktur bezeichnet werden. Denn sie bedeutet, wie oben ausgeführt, die Zeit, die die Struktur braucht, um unter der Wirkung einer zur Sättigung ausreichenden Kraft von der einen Parallellage sämtlicher Teilchen zu den Kraftlinien in die entgegengesetzte umzuklappen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Beschaffung des Röntgenrohres, der Diffusionspumpe und der Glühventile für die Hochspannungsapparatur unterstützt. Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg i. Br. verdankt das Institut die Mittel für die übrigen Teile der Hochspannungsanlage.

Freiburg i. Br., Physikal. Institut der Universität, April 1931.

Vakuumfunkspektren von Kalium und Calcium im Gebiete 100 bis 1100 Å.

Von **Erik Ekefors** in Upsala.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1931.)

Es wird zuerst ein Vakuumspektrograph für streifende Inzidenz mit Glasgitter beschrieben. Die Technik des Verfahrens wird erörtert; man kommt zu dem Resultat, daß mit dem Spektrograph ein großes Auflösungsvermögen im kurzwelligen Gebiet erreichbar ist. Als Hauptresultat werden zwei Wellenlängentabellen für K und Ca im betreffenden Gebiet mitgeteilt. Die meisten Linien sind durch die Einwirkung der Selbstinduktion auf den Funken klassifiziert.

Einleitung. Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut zu Upsala im Jahre 1930 und in der ersten Hälfte von 1931 ausgeführt. Zu Beginn von 1930 stellte mir Prof. Siegbahn einen eben von ihm konstruierten Vakuumgitterspektrographen zur Verfügung mit der Aufgabe, kurzwellige Spektren von K, Ca und eventuell auch den nächsten Elementen in derselben Gruppe zu untersuchen. Viele von diesen Spektren sind ja auch für die Astrophysik von großem Interesse. Der erste Teil dieser Untersuchung war der Fertigstellung und Einjustierung der Apparatur gewidmet. Nach und nach gelang es mir, Spektrogramme mit guter Schärfe im ganzen aufgenommenen Gebiet zu erhalten. Dank der ausgezeichneten experimentellen Möglichkeiten im hiesigen Institut ist man nun in der Lage, viele neue Daten der betreffenden Elemente zu geben, und die Wellenlängenbestimmungen sind, besonders im kurzwelligsten Gebiet, viel genauer als früher. Zufolge der komplizierten Struktur der meisten hierhergehörigen Spektren ist kein Versuch der Termklassifizierung gemacht. Es scheint besser, die Resultate ganz unabhängig davon zu geben, auch würde die Arbeit andernfalls zu umfangreich geworden sein. Dies rechtfertigt sich, wenn man bedenkt, daß im allgemeinen jede Linie mit Angabe des ungefähren Ionisierungsgrades versehen ist.

Geschichtliche Übersicht. In seinem Buch „The spectroscopy of the extreme ultra-violet" gibt Lyman (1)[1]) eine Übersicht über die Vakuumspektroskopie bis zum Jahre 1928. Anfänglich wurde ja bei den Vakuumspektrographen nur mit normaler Inzidenz gearbeitet. Dies hat den Vorteil,

[1]) Die Hinweise beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Abhandlung.

daß die Dispersion über ein großes Gebiet nahe dieselbe ist. Vielleicht hat man früher die in diesem Falle bequeme lineare Interpolationsmethode zu hoch geschätzt. Im Jahre 1928 beschrieben aber K. T. Compton und Boyce (2) einen Apparat mit dem Inzidenzwinkel 45°, den sie bei ihren interessanten Arbeiten mit Niederspannungsbogen benutzten. Im allgemeinen war man der Ansicht, daß bei Arbeiten im kurzwelligen Gebiet speziell geritzte Gitter erforderlich waren. So hebt Millikan (3) die Notwendigkeit hervor, bei diesbezüglichen Untersuchungen mit sogenannten leicht geritzten Gittern zu arbeiten. Dies hat sich auch später bestätigt, und Bowen (4) schreibt in einem Aufsatz über Vakuumspektroskopie: „The average grating ruled in the manner customary for visible light will give a spectrum extending to 600 or 800 Å while a few freak gratings may go to 300 Å." Weiter betreffs der leicht geritzten Gitter: „Even with that modification it is only an occasional grating that gives results below 300 Å." Dies alles gilt natürlich für den Fall normaler Inzidenz. Der Verfasser (5) ist früher mit einem leicht geritzten Gitter unter normaler Inzidenz bis 320 Å gelangt.

Nachdem es A. H. Compton und Doan (6) im Jahre 1925 gelungen war, mit Plangitter bei streifender Inzidenz kurzwellige Röntgenspektren aufzunehmen, hat man auch für das extreme Ultraviolett Versuche mit Gittern unter streifender Inzidenz ausgeführt. Im Jahre 1927 erschien eine Arbeit von Hoag (7), wo er einen Konkavgitterspektrograph, Inzidenzwinkel 80°, beschreibt. Seine Aufnahmen zeigen Linien bis 200 Å, welche relativ niedrige Grenze, wie er schreibt, interessant ist, weil das Gitter ursprünglich für Arbeiten im Sichtbaren geritzt war. Meßergebnisse unter 550 Å wurden aber nicht gegeben. Im Herbst 1928 konstruierte Professor Siegbahn einen Vakuumgitterspektrograph für kleine Inzidenzwinkel, wobei besonders darauf Wert gelegt wurde, eine genaue Einjustierung der verschiedenen Teile des Spektrometers zu ermöglichen. Hier wurde ein leicht geritztes Gitter benutzt. Mit diesem Apparat gelang es Edlén und Ericson (8) zuerst bis 100 Å zu gelangen, dann bis 76 Å. Etwas später hat der Verfasser (9) mit dem neugebauten Spektrometer (Glanzwinkel 5,6°) 49 Å erreicht und neulich hat Edlén (10) bei Arbeiten mit Kohle und Bor Linien bis 40 Å erhalten. Die Resultate sind nicht nur dem neuen Spektrographen zuzuschreiben, sondern auch der im hiesigen Institut benutzten Hochvakuumlichtquelle. Diese Lichtquelle ergibt wesentlich höher ionisierte Spektren, als früher erhalten worden sind. Auch ist die hier verwandte Hochvakuumtechnik, mit Molekularpumpen statt Quecksilberpumpen, in diesem Zusammenhang zu erwähnen.

Ich gehe nun zu den in dieser Arbeit behandelten Elementen über, nämlich K und Ca. Die ersten diesbezüglichen Wellenlängenmessungen waren die von Millikan und Bowen (11), die Linien für K und Ca zwischen 269,7 und 1838,9 Å umfaßten. Ca ist auch von Lang (12) untersucht worden; seine Wellenlängen liegen zwischen 223,9 and 2081,7 Å. Seitdem sind viele hierhergehörige Arbeiten erschienen, in den meisten Fällen sind nur solche Linien angegeben, die klassifiziert werden konnten. Betreffs der Termordnung wird auf das Handbuch der Astrophysik verwiesen, wo ein Literaturverzeichnis zu finden ist (13). Weil keine genauen umfassenden Messungen für diese Elemente vorhanden waren und die Arbeiten von

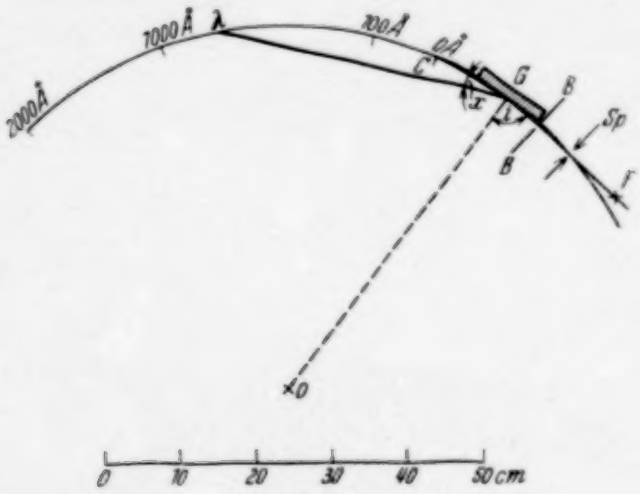


Fig. 1.

Ericson und Edlén die Anwendbarkeit der neuen Apparattype gezeigt hatten, wurde diese Arbeit unternommen.

Der Vakuumspektrograph. Das Gitter war ein Woodsches Konkavglasgitter, leicht geritzt, und mit den folgenden Konstanten: Durchmesser 95 mm, Dicke 15 mm, Krümmungsradius 1001,3 mm, geritzte Fläche 76×64 mm^2 (Strichlänge 64 mm), 1183 Striche/mm. Der Glanzwinkel war 5,6° und die Aufstellung geht aus Fig. 1 hervor. Wie ersichtlich, liegt der Spalt (*Sp*) etwa 8 cm von dem Funken (*F*) entfernt, was natürlich die Intensität herabsetzt, andererseits ist dies vorteilhaft, besonders wenn man mit stark zerstäubenden Elekrtoden arbeitet und der Spalt schmal ist. Daß die Intensität trotzdem sehr gut ist, geht daraus hervor, daß in gewissen Fällen nur einige Funken ausreichten, um ein Spektrum zu geben. Dicht vor dem Gitter (*G*) sitzt eine Blende *BB*, 5 bis 8 mm breit. Vor dem Zentralbild hat man eine zweite Blende, um zu verhindern, daß das Licht von der photographischen Platte weiter reflektiert

wird und Schwärzung verursacht. Die Kassette umfaßt das Gebiet von 0 bis 2000 Å. Den Verlauf der Dispersion zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 1.

Å	Å/mm
100	1,58
500	3,00
1000	4,09
2000	5,51

Fig. 2 zeigt den Apparat. Rechts sehen wir zuerst die Funkkammer, die an der großen Endplatte aus Messing festgeschraubt ist. An der Innenseite dieser Endplatte sind die übrigen Hauptteile des Spektrographen

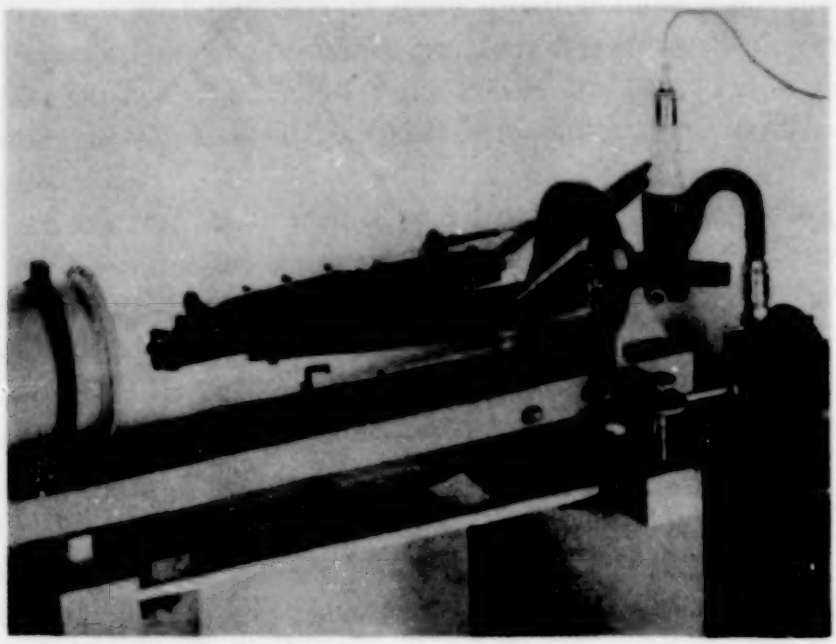


Fig. 2.

befestigt. Der Spalt wird von dieser Seite eingeführt, ganz unabhängig von der Funkkammer, was aus vielen Gründen sehr bequem ist. Dann sehen wir das Glasgitter im Gitterhalter und weiter die Kassette, die hauptsächlich aus Aluminium besteht, doch ist die Anlagefläche aus Messing, genau zu einer zylindrischen Fläche dem Rowlandkreis entsprechend geschliffen (vgl. Fig. 1). Die Anlageflächen beiderseits der 9 mm breiten Öffnung sind jede 13 mm breit. Die Kassette ist außerdem mit einer verschiebbaren 3 mm-Blende versehen, die von außen mittels eines Konus und der über der Kassette sichtbaren Anordnungen reguliert werden kann.

Zwei Schrauben dienen zur Befestigung der Kassette an dem von der Endplatte ausgehenden Balken; diese Schrauben sind 30 cm voneinander entfernt und zwecks Justierung ist eine gewisse Bewegungsfreiheit vorgesehen. Bei den Expositionen wird der links sichtbare Stahltubus (vgl. auch Fig. 3) vorgeschoben und die Dichtung wird durch einen massiven Gummiring, wie es Siegbahn und Magnusson (14) beschrieben haben, erreicht. Das Volumen des Spektrographen ist 23 Liter. In Fig. 3 sehen wir die ganze Apparatur. Beim Photographieren mußte die eine Hälfte der Kondensatorbatterie weggenommen werden, um eine bessere Einsicht

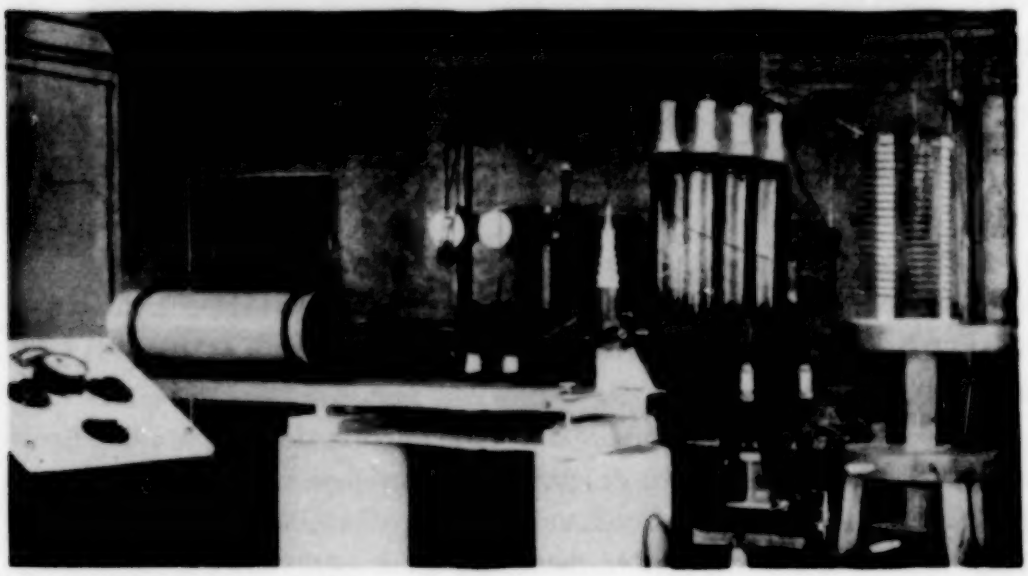


Fig. 3.

zu gewähren. Der Spektrograph wird durch zwei Siegbahnsche Molekularscheibenpumpen und eine Ölpumpe in etwa 6 Minuten evakuiert. Im Hintergrund stehen drei Kondensatoren (jeder 0,09 μF, maximale Spannung 80 kV), die meistens parallel geschaltet sind.

Die Funkkammer. Diese besteht aus einem durchbohrten Messingkubus. Fig. 4 zeigt unter anderem links die obere Elektrode und rechts die untere geerdete Elektrode. Die obere ist durch einen großen Porzellanschliff hochspannungsisoliert. Unten ist sie gesplissen und in die federnde Ausbohrung wird die eigentliche Elektrode, die meistens aus einem kurzen 6 mm-Aluminiumdraht besteht, eingeführt. Bei der unteren positiven Elektrode, die zusammen mit dem Apparat geerdet ist, befindet sich in einer Ausbohrung des Aluminiumdrahts, der zu untersuchende Stoff. Wenn man mit Kalium arbeitet, sind besondere Maßnahmen notwendig, damit

das Kalium nicht schon nach den ersten Funken verschwunden ist. Man füllt die Ausbohrung und danach wird sie oben zusammengedrückt, so daß nur eine kleine Öffnung vorhanden ist, wobei dieselbe Elektrode für mehrere Expositionen ausreicht. Den Funken kann man durch ein Fenster (siehe Fig. 3), das auf einem Konus angebracht ist, beobachten. Durch Drehen der unteren Elektrode um 180° ist es möglich, sie zu wechseln. Der obere Konus wird mit Ramsayfett gedichtet, der untere mit Picein. Fett habe

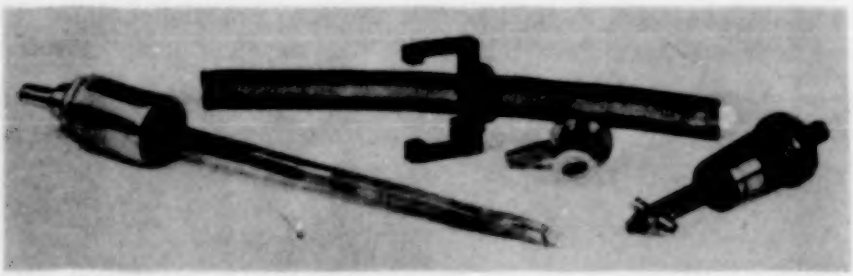


Fig. 4.

ich sehr sparsam gebraucht, weil es in der Funkkammer leicht schlechtes Vakuum mit sich bringt. Der Elektrodenabstand beträgt gewöhnlich 1 bis 2 mm.

Der Spalt. Den Spalthalter sieht man auch in der Fig. 4. Der Spalt ist von einem früher von Siegbahn (15) beschriebenen Typus. Die Spaltbacken sind aus gehärtetem Stahl und auf eine Dicke von 10 μ abgeschliffen. Wegen der Zerstäubung muß er dann und wann zwecks Reinigung herausgenommen werden, und es ist nicht immer möglich, ihn in genau dieselbe Lage wie früher einzupassen. Zwei oder drei kurze Justierungsaufnahmen genügen aber meistens. Die Spaltweite muß, wie später auseinandergesetzt wird, sehr klein gehalten werden, sie liegt zwischen 6 und 1 μ. Bei den kleinsten Spaltweiten hat man zweckmäßig keine Folie zwischen den Backen, sondern reguliert die Weite durch passendes Zuziehen der Befestigungsschrauben. Die Zerstäubung ist natürlich bei den kleinsten Spaltweiten sehr wirksam. Der Spalt ist 5 mm lang.

Die Platten. Diese sind nach den ursprünglichen Vorschriften von Schumann (16) dargestellt. Das Glas ist 0,5 mm dick und 35×4 cm^2 oder 25×4 cm^2 groß. Insgesamt habe ich während der Arbeit sieben Plattensätze gemacht, jede etwa 25 Platten des größeren Formats entsprechend. Um die ganze Kassette auszufüllen, braucht man eine lange und eine kurze Platte. Vor dem Exponieren waren die Platten zum Format 35×2 cm^2 bzw. 25×2 cm^2 geschnitten. Die Schicht ist nicht sehr empfindlich gegen

Druck, man kann ruhig an der glatten Seite schneiden, was auch für ein gelungenes Schneiden wünschenswert ist. Ist die Platte unter richtigem leichten Druck sorgfältig geschnitten, bricht sie sehr selten in der Kassette. Infolge der schrägen Inzidenz entsprechen auch kleinen Unebenheiten des Glases große Linienverschiebungen und deshalb sind Versuche mit einseitig geschliffenem Glase angestellt. Dann werden die Korrektionskurven regelmäßiger und die Messungen etwas zuverlässiger. Das geschliffene Glas neigt aber leichter zum Brechen.

Die elektrische Apparatur. Der elektrische Kreis besteht aus folgenden Elementen (Fig. 5):

Hochspannungstransformator HT, 135000/220 Volt,
Hochspannungswiderstand, 5000 Ω,
Gleichrichterrohr, 12,5 Volt, 7,23 Amp.,
Kondensatorbatterie K,
Selbstinduktion L,
Vakuumfunke V.

Als Selbstinduktion wurden verschiedene Spulen benutzt; die meistens verwendete hatte folgende Dimensionen: Länge 39 cm, Spulendurchmesser 22,5 cm und 19 Windungen. Dies entspricht 0,04 Millihenry[1]).

Justierungen. Anfänglich hat man ja die Kassette so einzustellen, daß der Spalt auf demselben Kreisbogen liegt. Der Gittertisch, mit allen nötigen Justieranordnungen ausgerüstet, wird dann gedreht und verschoben, bis $C - G = Sp - G$ (vgl. Fig. 1). Der Apparat ist zuerst wagerecht eingestellt. Die Gitterfläche wird leicht vertikal gerichtet, dadurch, daß man einen leuchtenden Punkt in derselben Höhe wie das Gitter mit seinem Bilde zum Zusammenfallen bringt, wobei Gegenstand und Bild sich im Krümmungsmittelpunkt der Gitterfläche befinden. Die Gitterstriche werden dann auch vertikal eingestellt. Dann folgen Justieraufnahmen, gewöhnlich mit Aluminiumelektroden und schräggestellten Platten. Den Spalt kann man zuerst durch Beobachten des Zentralbildes einstellen; die feinere Einstellung wird unten beschrieben werden. An der kurzwelligen Seite, wo die Inzidenz sehr streifend ist, werden die Linien auch wegen einer sehr geringen Abweichung leicht unscharf, eine Abweichung, die bei längeren Wellenlängen gar nicht zu bemerken ist. Um eine genauere Einstellung zu ermöglichen, wurde eine Spaltdrehanordnung konstruiert. Beim Drehen einer Schraube um 45° wird der Spalt um 10′ gedreht, eine Änderung, die schon bei etwa 200 Å bemerkbar ist. In Fig. 6 sieht man einen Querschnitt der Kassette.

[1]) Vgl. J. Zenneck, Leitfaden der drahtlosen Telegraphie, 1909, S. 348.

Die bewegliche Blende (B) befindet sich in der Entfernung 3 mm von der Platte. Die Anordnungen zum Festhalten der Platte erkennt man in Fig. 4, wo eine Schiene aus Messing und eine der neun Klemmen dargestellt sind. Weil die bewegliche Blende nicht unmittelbar an der Platte liegt, sind die Enden der Spektrallinien nicht scharf abgegrenzt, sondern bilden Spitzen. Sind Spalt und Gitterstriche nicht parallel, liegen diese Spitzen schräg, und je nach der Richtung, in welcher sie abgelenkt sind, kann man die Korrektion, sowohl der Richtung als auch in gewissem Grade der Größe

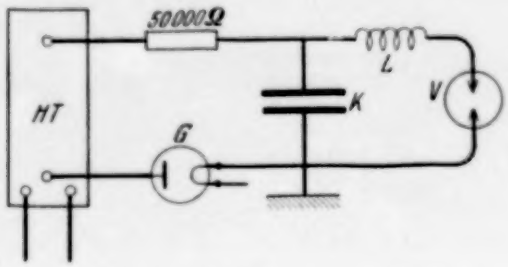


Fig. 5.

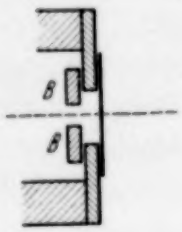


Fig. 6.

nach, bestimmen. Nach längeren Wellen verschwindet dieser Effekt. Weil die erforderlichen Expositionen sehr kurz sind, im ganzen dauert jede nur 10 Minuten, ist diese Justierung recht bequem.

Die Selbstinduktion. Als erster verwendete Hemsalech (17) die Selbstinduktion in der Spektroskopie. Er fand, daß beim Einschalten einer Selbstinduktionsspule in Serie mit dem Luftfunken die Luftlinien verschwanden und die übrigen Linien schärfer wurden als früher. Später erschien eine bedeutungsvolle Arbeit von Schenk (18). Er bewirkte durch Einschalten einer gewissen Selbstinduktion eine Änderung des Funkens derart, daß er sich in spektraler Hinsicht nach einem Zustand halbwegs zwischen Funken und Bogen verschob. Später haben Fowler, Rao u. a. dieselbe Methode beim Zuordnen der Linien zu verschiedenen Ionisierungsstufen verwertet. Gibbs (19) prüfte die Methode auf den Vakuumfunken. Er weist auf die Anwendbarkeit derselben als Hilfsmittel bei den Identifizierungen hin und empfiehlt mehr planmäßige Untersuchungen über den Selbstinduktionseffekt. Hier wird seit einiger Zeit auch mit Selbstinduktion gearbeitet und wir erhalten gute Effekte. Spektren, mit Selbstinduktion aufgenommen haben eine ganz andere Intensitätsverteilung und man beobachtet, daß die niedrigeren Ionisierungsstufen bevorzugt sind, auch werden die Linien viel schärfer. In dem Falle, wo man es mit komplizierten Spektren zu tun hat, ist es notwendig, zuerst eine Einteilung nach dem Ionisierungsgrad zu machen. In dem Vakuumfunken hat man ja eine

Mischung von Spektren vieler Ionisierungsstufen. Die Ionisierung in dem Funken ist wesentlich von der Stromdichte abhängig, und diese wird natürlich von der Selbstinduktion stark herabgesetzt. Gleichzeitig wird der kurzwelligste Teil des Spektrums abgeschnitten, was in Übereinstimmung damit ist, daß die niedrig ionisierten Atome immer langwelligere Spektren haben. Das Hauptziel dieser Untersuchung ist nun, Wellenlängenmaterial für die betreffenden Elemente zu geben, wobei jede Linie möglichst genau charakterisiert wird. Hierbei ist es möglich, eine vorläufige Einteilung nach der Ionisierung zu geben.

Die geometrischen Verhältnisse bei der Apparatur. Wenn man die Fig. 1 betrachtet, sieht man, daß die Inzidenz der einfallenden Strahlung gegen die Platte bei den kurzen Wellenlängen immer streifender wird. Der Inzidenzwinkel ist für einige Wellenlängen in folgender Tabelle gegeben.

Tabelle 2.

Å	φ	δ Å
100	11,7°	0,009
1000	27,3	0,007
2000	42,0	0,006

Es ist nun leicht, die Abweichung δ zu berechnen, welche eine Linie erfährt, wenn die Platte infolge Unebenheiten an einer Stelle 0,001 mm von der Kassette liegt. Wie man aus der Tabelle ersieht, variiert δ nur wenig; die betreffenden Korrektionen müssen sich also normalerweise innerhalb derselben Grenzen halten. Dies ist auch der Fall, wenn man von den Enden absieht, wo die Platte schlechter ist und vielleicht nicht so gut anliegt. Die mittlere Steilheit der Korrektionskurve wächst aber wegen der größeren Dispersion gegen die kurzen Wellenlängen. Hier werden also die Messungen unsicherer, sofern man nicht über dichter liegende Standardlinien verfügt.

Das theoretische Auflösungsvermögen ist in der ersten Ordnung 90000. Dies entspricht bei 100 Å 0,001 Å und bei 1000 Å 0,010 Å, was praktisch nicht zu erreichen ist. Doch habe ich unter günstigen Umständen bei 151 Å $\Delta\lambda$ 0,036 und bei 310 Å $\Delta\lambda$ 0,036 beobachtet. Es wurden auch mit verschieden großen Blenden BB (Fig. 1) Versuche angestellt, in welchem Falle das Auflösungsvermögen entsprechend variiert. Hierbei konnte für das kurzwelligste Gebiet keine merkbare Änderung der Definition der Spektren festgestellt werden. Ohne auf Einzelheiten in diesem Zusammenhang einzugehen, verweise ich auf Kaysers Handbuch der Spektroskopie (20).

Betreffs der Linienbreite kann man folgende elementare Herleitung durchführen. Die Beugung wird nicht berücksichtigt, weil es sich nur um die groben Züge handelt. In Fig. 7 ist der Rowlandkreis wieder gezeichnet. Die Spaltweite sei s; der Spalt ist nahe senkrecht gegen den Kreis orientiert und die effektive Spaltweite wird die Projektion auf dem Kreis, also

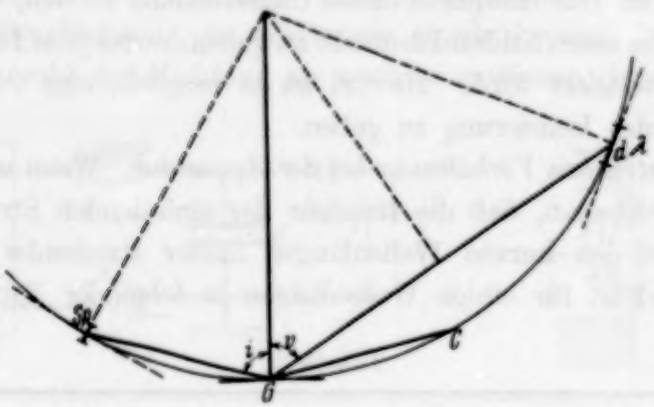


Fig. 7.

$s_1 = s/\cos i$. Zur Berechnung der Breite der Spektrallinien hat man nun die Wellenlängenformel auf die Endpunkte des effektiven Spaltes anzuwenden. Wir schreiben die Formel

$$\lambda = d\,(\sin i - \sin v). \tag{1}$$

Für $\lambda = \text{const}$

$$0 = d\,(\cos i\,di - \sin v\,dv), \tag{2}$$

$$dv = \frac{\cos i\,di}{\cos v}.$$

Aus der Figur erhält man ($R = 500$ mm)

$$di = \frac{s_1}{1000} = \frac{s}{1000\cos i},$$

$$dv = \frac{s}{1000\cos v}.$$

Schließlich

$$d\lambda = 2 \cdot 500\cos v\,dv\,\frac{1}{\cos v} = \frac{s}{\cos v}. \tag{3}$$

Tabelle 3.

Å	$\Delta\lambda$
0	0,010
100	0,005
1000	0,002
2000	0,001

In Tabelle 3 findet man eine Zusammenstellung der $\Delta\lambda$ für verschiedene Wellenlängen unter der Annahme $s = 0{,}001$ mm; das Zentralbild wird natürlich der Symmetrie wegen gleich $s/\cos i$. Im kurzwelligsten Gebiet dürfte diese Berechnung der Wirklichkeit ziemlich gut entsprechen. Im langwelligen Gebiet muß man die Beugung berücksichtigen und bekommt dann natürlich größere Linienbreiten als die in der Tabelle gegebenen. Man sieht, daß es notwendig ist, hier mit sehr engem Spalt zu arbeiten. Auf einer Platte mit der Spaltbreite 2 bis 3 μ aufgenommen, war

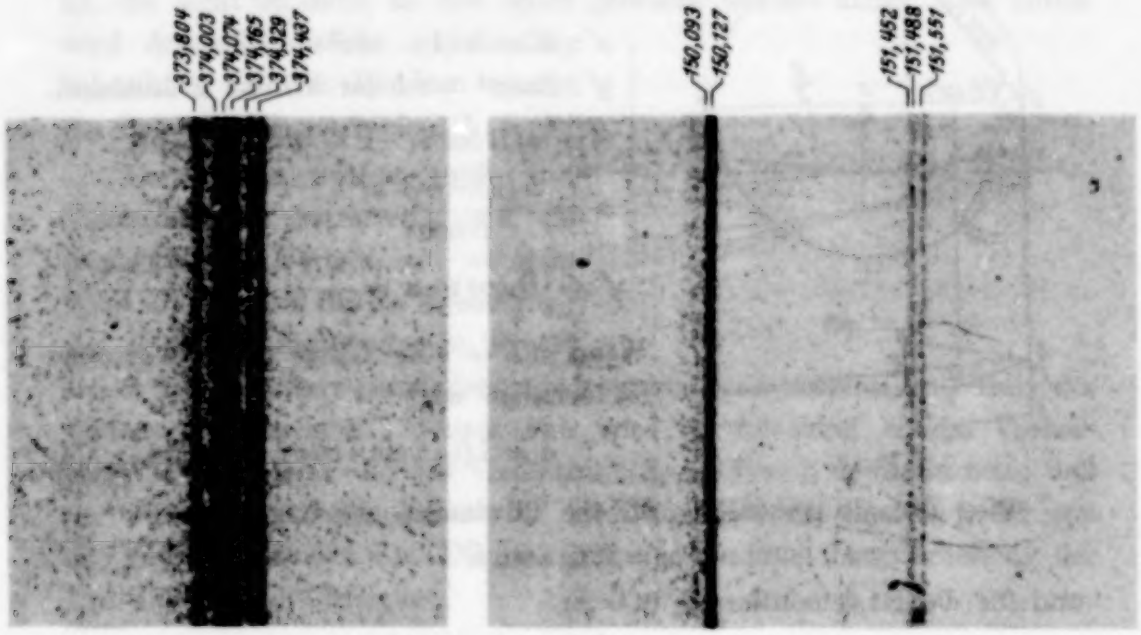


Fig. 8.
Liniengruppe von O III bei 370 Å, O IV-Dublett bei 150 Å und O V-Triplett bei 151 Å. 28 ×.

die Linienbreite zwischen 100 und 500 Å 11 bis 17 μ. In Fig. 8 sehen wir einige Beispiele der guten Auflösung.

Gegen längere Wellenlängen, oberhalb 1000 Å, muß man mit breiterem Spalt arbeiten, um gute Intensität zu erzielen; der Intensitätsunterschied zwischen den langwelligen und kurzwelligen Teilen ist für gleichzeitiges Exponieren zu groß.

Bei diesen kleinen Glanzwinkeln wird der Astigmatismus besonders wirksam; im sichtbaren Gebiet ist die Intensität sehr schwach. Eagle (21) hat früher die Rowlandmontierung mit seiner eigenen betreffs des Astigmatismus verglichen. Ich will in analoger Weise den Astigmatismus bei dieser Aufstellung behandeln. Wir nennen also die Ebene, die in jedem Punkt der Gitterfläche senkrecht gegen die Striche liegt, die Prinzipal-

ebene. AB in Fig. 9 repräsentiert das Gitter; im Punkte A ist die Prinzipalebene durch AP dargestellt. Wir betrachten den Strahl SpA und erkennen, daß die gebeugten Strahlen denselben Winkel mit AP bilden müssen wie SpA; diese werden also auf einer konischen Fläche mit dem halben Spitzenwinkel $(\pi/2 - \alpha)$ liegen, wenn α der Winkel zwischen SpA und der Ebene AP ist. Nun wird zuerst die Länge a berechnet, zu welcher ein Punkt des Spaltes ausgezogen wird. Aus der Figur dürfte hervorgehen, daß diese Länge gleich $2(x' + y')$ ist.

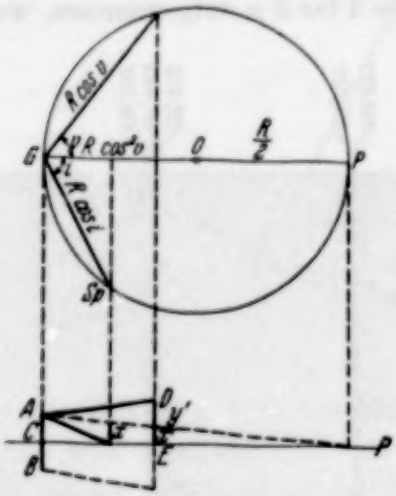


Fig. 9.

$AC = h$.

x': $x' = h(1 - \cos^2 v)$.

y': Zuerst wird der Winkel α bestimmt.

$$\alpha = x/R\cos i; \quad x = h(1 - \cos^2 i),$$

$$\alpha = \frac{h(1 - \cos^2 i)}{R\cos i},$$

$$y' = R\cos v \cdot \alpha = \frac{h(1 - \cos^2 i)\cos v}{\cos i}.$$

Wenn $AB = l$ die Länge der Gitterstriche ist, erhalten wir

$$a = l(\operatorname{tg} i \sin i \cos v + \sin^2 v). \qquad (4)$$

Dies gibt als Spezialfälle für die Rowlandmontierung $(v = 0)$

$$a = l \operatorname{tg} i \sin i,$$

und für die Eaglemontierung $(v = i)$

$$a = 2l \sin^2 i.$$

Liegt der betrachtete Spaltpunkt in der Entfernung c von CP, so bewirkt dies eine Änderung $c/R\cos i$ in α und man findet, daß die Lichtlinie vertikal um die Strecke $c\cos v/\cos i$ verschoben wird. Ist die Spaltlänge p, liegen die äußersten Lichtlinien in dem Abstand $p\cos v/\cos i$ voneinander. Um die größtmögliche Intensität zu erhalten, muß der Spalt mindestens folgende Länge haben:

$$p_{min} = l(\operatorname{tg} i \sin i + \operatorname{tg} v \sin v)\cos i \qquad (5)$$

(vgl. Handbuch der Experimentalphysik Bd. 21, S. 296, 1927).

Tabelle 4.

Å	a mm	p_{min}
0	19,8	2,0
100	28,2	1,5
1000	57,5	1,2
2000	76,5	1,1

In Tabelle 4 sind einige Angaben betreffs des hier angewandten Apparates zusammengestellt. Die ausgenutzte Strichlänge ist zu 10 mm angenommen.

Weil der Spalt 5 mm lang ist, würde man in diesem Falle die größtmögliche Intensität über den ganzen Bereich haben. Der beleuchtete Teil des Gitters entspricht einer Strichlänge von 20 bis 30 mm, doch sind die wirklichen Verhältnisse hier mehr kompliziert, als sie den durchgeführten Berechnungen entsprechen, weil der Vakuumfunke eine kleine Lichtquelle ist, die nicht so dicht an den Spalt gebracht werden kann. Das Gitter wird demzufolge nicht gleichmäßig beleuchtet; an den Rändern nimmt die Beleuchtung gradweise ab.

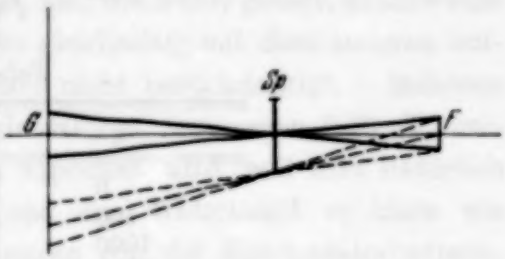


Fig. 10.

Bei diesem Spektrograph, mit Vakuumfunken betrieben, sind die geometrischen Verhältnisse an dem Spalt und Funken für die Ausnutzung des Gitters maßgebend. In Fig. 10 sehen wir, wie für verschiedene Spaltpunkte ganz verschiedene Teile des Gitters wirksam sind. Dieser Fall wird im Anschluß an das Vorhergehende behandelt. Ist das Verhältnis $GSp/SpF = f$, so findet man, daß der wirksame Teil des Gitters für die Endpunkte des Spaltes $f \cdot l/2$ von der Mitte verschoben ist. Dies bewirkt eine Senkung bzw. Erhöhung der Lichtlinie um die Strecke

$$\frac{fl}{2}\,(\mathrm{tg}\,i \sin i \cos v + \sin^2 v)$$

[vgl. Gleichung (4), S. 64]. Weil dies einen äußeren Spaltpunkt ($c = l/2$) betrifft, haben wir auch eine Erhöhung bzw. Senkung um die Strecke

$$\frac{l}{2}\,\frac{\cos v}{\cos i}$$

zu berücksichtigen. Die Mittelpunkte der äußersten Lichtlinien befinden sich also in einem Abstand

$$x_1 = l\left[f\,(\mathrm{tg}\,i \sin i \cos v + \sin^2 v) - \frac{\cos v}{\cos i}\right]$$

voneinander. In dem vorliegenden Falle ist $f = 11 : 8{,}3 = 1{,}33$. Die Länge der Lichtlinien ist nach Gleichung (4)

$$x_2 = fn\,(\mathrm{tg}\,i \sin i \cos v + \sin^2 v).$$

Hier ist n die Länge des Funkens, die gleich 2 mm gesetzt werden kann. Es soll sein

$$x_1 - x_2 < 0,$$

$x_1 - x_2 = 0$ gibt die Minimallänge des Spaltes. Wir erhalten

$$f(l-n)(\operatorname{tg} i \sin i \cos v + \sin^2 v) = \frac{l \cos v}{\cos i}. \tag{6}$$

Hieraus folgt, wenn wir $\operatorname{tg} i \sin i + \operatorname{tg} v \sin v = \varphi$ setzen,

$$l_{\min} = \frac{f n \varphi \cos i}{f \varphi \cos i - 1}. \tag{7}$$

Tabelle 5.

Å	$l_{\min}$
0	3,2
100	4,0
1000	5,8
2000	6,8

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, liegen die Verhältnisse hier nicht so günstig, der Spalt ist ja 5 mm, doch hat man, außer im langwelligsten Gebiet, die verhältnismäßig größtmögliche Intensität. In diesem Falle wie in jenem bewirkt natürlich, was am besten aus der Tabelle 4 hervorgeht, der Astigmatismus eine gegen längere Wellenlängen starke Intensitätsabnahme.

Die Exponierungen. Nach 6 bis 7 Minuten Pumpen kann man die Exponierung beginnen. Die Funkkammer und der Spektrograph kommunizieren nur durch den Spalt, weshalb die Funkkammer schneller evakuiert wird; es empfiehlt sich, etwas länger zu warten, bis auch der Spektrograph hochevakuiert ist. Sind die Elektroden zwecks Reinigung zuvor leicht erhitzt, steigt die Spannung schon nach den ersten Funken auf 60 bis 70 kV an, die meistens gebrauchte Spannung. Die Belastung des Hochspannungsaggregats kann sehr mäßig gehalten werden; der Aufladestrom durch das Gleichrichterrohr ist höchstens 30 mA. Im allgemeinen läßt man die Funken in einer Zwischenzeit von etwa 5 Sekunden aufeinanderfolgen. Bisweilen, wenn die Elektroden sehr abgenutzt sind, genügt auch die höchste Spannung nicht und man bekommt Überschlag zwischen Hochspannungspol und Hülle der Kondensatoren. Die Expositionen dauern durchschnittlich 20 Minuten, mit Selbstinduktion etwas länger. Wenn die erste Exposition beendet ist, macht man eine kurze Pause, die Selbstinduktionsspule wird eingeschaltet, die Blende verschoben und die neue Exposition beginnt. Braucht man ein besonderes Standardspektrum, so

wird die untere Elektrode erhitzt, der Konus um 180° gedreht, was alles ohne Lufteinlaß geschehen kann. Dank der Stabilität des Apparats kann dies ausgeführt werden, ohne die geringste Verschiebung der Spektrallinien befürchten zu müssen. Es würde leicht sein, eine solche Verschiebung zu entdecken, weil oft viele gemeinsame Linien von O, C usw. auftreten. Eine besondere Kühlanordnung ist wegen der kurzen Expositionszeiten nicht notwendig; die untere Elektrode ist effektiv durch die großen Metallmassen gekühlt, die obere wird erst nach etwa 30 Minuten heiß. Bei längerem Exponieren macht man eine kurze Pause zwecks Kühlung dieser Elektrode. Das langwelligste Gebiet, 1200 bis 2000 Å, hat, wie früher gesagt, so schwache Intensität, daß es im allgemeinen nicht gleichzeitig mit dem anderen aufgenommen wird, es ist bei dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Meistens werden fünf parallel gekoppelte Kondensatoren, zusammen 0,45 μF, verwendet. Wenn ohne Selbstinduktion exponiert wird, will man natürlich die unvermeidliche Selbstinduktion und den Widerstand so klein wie möglich haben; deshalb sind die Leitungen von der Kondensatorbatterie, aus dickem Kupferdraht bestehend, möglichst kurz geführt (vgl. Fig. 3).

Behandlung des Beobachtungsmaterials. Die Platten wurden in einem Hilger L 18-Komparator mit 15 cm-Schraube auf 0,001 mm ausgemessen. Im allgemeinen wurde jede Linie nur einmal gemessen; die endgültigen Werte sind Mittelwerte aus verschiedenen Platten. Weil jede Platte (35 cm lang) oft bis zu 1200 Linien enthält, sind die Messungen ziemlich zeitraubend. Eine Wellenlängentabelle ist vorher ausgerechnet unter Anwendung der bekannten Formel

$$\lambda = d\,[\sin i - \sin(i - x)], \tag{8}$$

wo d die Gitterkonstante ist (vgl. Fig. 1). Die Formel kann auch geschrieben werden:

$$\lambda_n = d\left[\sin i - \sin\left(i - \frac{k + N_n}{1000} \cdot \frac{180}{\pi}\right)\right]. \tag{9}$$

N_n entspricht dem in Millimeter gemessenen Bogen zwischen der Spektrallinie und einem gewissen Nullpunkt. Die Konstante k ist so gewählt, daß $k + N_n$ gleich dem Bogen $c - \lambda$ ist. Wir machen die Substitution

$$i - \frac{180\,k}{1000\,\pi} = \alpha;$$

dann wird

$$\lambda_n = d\left[\sin i - \sin\left(\alpha - \frac{N_n}{1000} \cdot \frac{180}{\pi}\right)\right]. \tag{10}$$

Hierin sind drei Unbekannte: d, i und α. Für drei gut bestimmte Standardlinien werden die relativen N-Werte N_1, N_2 und N_3 gemessen. Der Verfasser braucht meistens λ 160,073 Al IV, λ 553,318 O IV und λ 835,288 O III. Man erhält leicht

$$\frac{\lambda_3 - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{\sin\frac{90\,(N_3 - N_1)}{1000\,\pi} \cdot \cos\left[\alpha - \frac{90\,(N_3 - N_1)}{1000\,\pi}\right]}{\sin\frac{90\,(N_2 - N_1)}{1000\,\pi} \cdot \cos\left[\alpha - \frac{90\,(N_2 - N_1)}{1000\,\pi}\right]}. \tag{11}$$

Aus dieser Gleichung kann man mittels sukzessiver Näherung α bestimmen und dann ist es leicht, i, k und d auszurechnen. Wird für $\lambda = 0$ $N = 0$ gesetzt, so erhält man eine neue N-Skale, wo N direkt den Abstand Zentralbild—Spektrallinie ergibt. In diesem Falle folgt die endgültige Formel

$$\lambda = d\left[\sin i - \sin\left(i - \frac{18\,N}{100\,\pi}\right)\right]. \tag{12}$$

Die Tabelle wird nun in der Weise hergestellt, daß für jedes Millimeter entsprechende λ-Werte mit drei Stellen ausgerechnet werden [vgl. A. Ericson und B. Edlén (22)]. Hierbei genügt es, jedes zehnte Millimeter zu bestimmen und dann mit konstanter zweiter Differenz zu interpolieren, wie dies z. B. bei der Berechnung von Logarithmentabellen geschieht. Hat man viele Platten ohne Änderung der Justierung aufgenommen, so ist dies Verfahren sehr bequem. Andernfalls ist es leicht, zwischen drei Standardlinien unter Annahme konstanter zweiter Differenz zu interpolieren. Die Differenz kann geschrieben werden

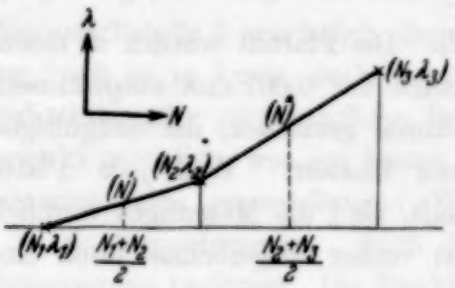


Fig. 11.

$$d = d_1 + a\,(N_1 - N) \tag{13}$$

(vgl. Fig. 11). Weil die Verbindungslinie zwischen den Punkten 1 und 2 durch ihre Neigung die Differenz in der Mitte angibt, hat man

$$\left.\begin{aligned} d' &= \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{N_2 - N_1}, \\ d'' &= \frac{\lambda_3 - \lambda_2}{N_3 - N_2}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Weiter

$$a = \frac{d'' - d'}{N'' - N'}, \tag{15}$$

$$N' = \frac{N_1 + N_2}{2}, \qquad N'' = \frac{N_2 + N_3}{2}.$$

Schließlich

$$d_1 = d' - a\,(N' - N_1). \qquad (16)$$

Die Rechnungen gestalten sich sehr bequem auf der Rechenmaschine. Wenn die Linien im betreffenden Intervall ziemlich dicht liegen, empfiehlt es sich, eine Millimetertabelle zu entwerfen. Bei der Rechnung mit der Tabelle ist es nicht notwendig, die Differenz an den ganzen Millimetern zu wechseln, sondern es genügt z. B. bei 1,0, 1,9, 3,0, 3,9 usw. zu wechseln ohne Rücksicht auf die zwei letzten Stellen. Im vorliegenden Falle entstand auf Grund dieser Vereinfachung nach etwa 40 Operationen eine Abweichung gegen die Tabelle von höchstens $\pm$ 0,002 Å, was ja unwesentlich ist. In Anbetracht des umfangreichen Materials ist eine solche Vereinfachung sehr zeitsparend.

Vor der Messung wird der Komparator so eingestellt, daß man unmittelbar ungefähr die richtigen Stellen erhält. Die nachher ausgerechneten Wellenlängen sind mit Fehlern von $\pm$ 0,1 Å oder mehr behaftet, die von Unebenheiten in der Platte oder weniger guter Anpassung der Tabelle herrühren. Eine Korrektionskurve wird mit Hilfe zugänglicher Standardlinien gezeichnet. Im allgemeinen braucht man keine besondere Standardspektren aufzunehmen, denn der Vakuumfunke gibt oft als Verunreinigung die Spektren von O, N und C. Außerdem kommt ja Al hinzu, wenn man Elektrodenhalter aus diesem Metall anwendet. Literatur über Standardlinien ist im Literaturverzeichnis zusammengestellt (23). Mit den zurzeit verfügbaren Standardlinien ist es möglich, im Gebiet 50 bis 1100 Å, das hier behandelt ist, zuverlässige Korrektionen auszuarbeiten. Die im hiesigen Institut kürzlich von Edlén und Söderqvist in höheren Ordnungen gegen Eisenlinien gemessenen Standardlinien, die mir liebenswürdigerweise vor dem Publizieren zur Verfügung gestellt wurden, scheinen sehr zuverlässig zu sein. Bisweilen empfiehlt es sich, die Standardlinien auch in höheren Ordnungen anzuwenden, sie sind oft genau genug. Auch vorher unbekannte Linien, die hier in einer Ordnung genau bestimmt werden können, geben bisweilen in den anderen Ordnungen gute Standardlinien. Die meisten einigermaßen starken Linien habe ich in der ersten und zweiten Ordnung bestimmt; die Übereinstimmung ist gut und durchschnittlich dürfte man den Fehler zu $\pm$ 0,02 Å annehmen können. In gewissen Fällen kann die Genauigkeit größer sein, wenn die Standardlinien sehr günstig liegen.

Das Gitter gibt sehr kräftige Geister, deren Natur aus Fig. 12 hervorgeht. Während der Messungen kann man diese ziemlich leicht durch Vergleich von Linien gleicher Intensität ausmerzen. Bei verschiedenen Platten erscheinen diese Geister nicht gleich, was auf verschiedene Beleuchtung

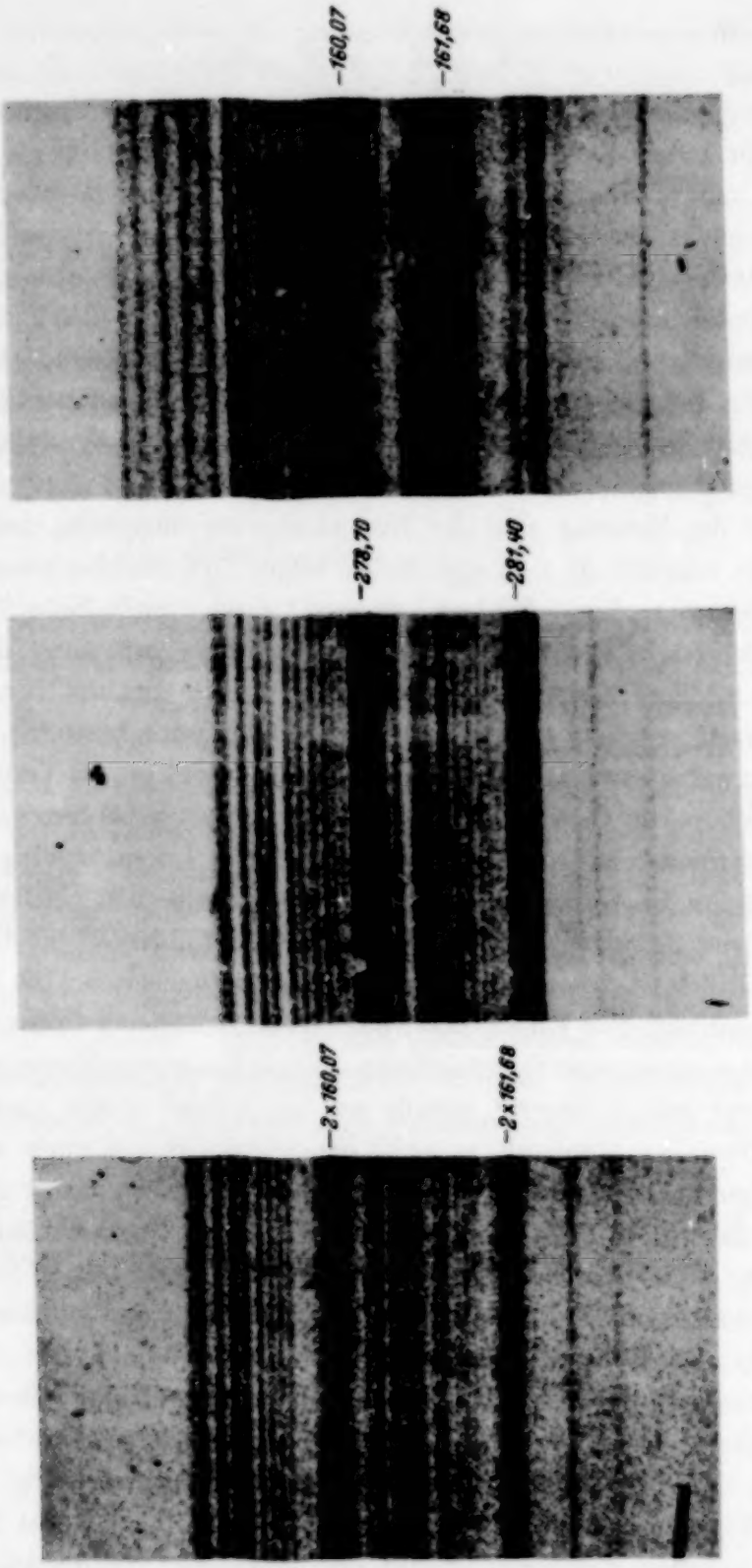


Fig. 12.
Geister bei den Al IV-Linien 160,07, 161,68 und den Al V-Linien 278,70, 281,40. 14 ×.

zurückzuführen ist. Dies kann leicht bei dem Vakuumfunken eintreten. Man sieht, wie sich die Geister gegen kürzere Wellenlängen ausdehnen; z. B. bedecken die Geister der Linie λ 160,07 an der kurzwelligen Seite ein Gebiet von 3,8 Å.

Nach der Korrektion gilt es, die Linien höherer Ordnungen und Linien anderer Elemente auszumerzen. Man beginnt zweckmäßig an dem kurzwelligen Ende. Die Linien liegen oft sehr zusammengedrängt, aber dank der guten Schärfe und dem Selbstinduktionseffekt gelingt es, sie zu ordnen. Einige sind auch in der dritten und vierten Ordnung erhalten. Das Gitter gibt gute Schärfe in der zweiten Ordnung, aber dann, in den höheren Ordnungen, beginnt eine Verschlechterung. Von der einen Seite beleuchtet gibt das Gitter gute Linien erster Ordnung, aber die höheren Ordnungen sind ziemlich diffus und entsprechen keiner besseren Auflösung; von der anderen Seite dagegen erhält man sehr gute Linien auch zweiter Ordnung, die anderen höheren Ordnungen sind auch besser. Beim Ordnen muß man den Schatten an der kurzwelligen Seite beachten, dieser kann nämlich Intensitätsanomalien betreffs der verschiedenen Ordnungen verursachen, auch muß man bedenken, daß die Empfindlichkeit der Platte variieren kann.

Die Einteilung nach dem Ionisierungsgrad geschah erst für Kalium auf einer Platte mit vier Expositionen: 1. ohne Selbstinduktion, 2. mit 0,04 Millihenry Selbstinduktion, 3. Standardaufnahme ohne Selbstinduktion und 4. Standardaufnahme mit Selbstinduktion. Als Beispiel will ich genaue Angaben machen:

1.	$K^+ - Al^-$,	Exposition	15	Minuten,	0,45 μF,	70 kV
2.	K — Al,	„	20	„	0,45 „	70 „
3.	$LiNO_3$ — Al,	„	5	„	0,45 „	70 „
4.	$LiNO_3$ — Al,	„	10	„	0,45 „	70 „

Die Spektren K II und K III sind im langwelligeren Gebiet von de Bruin sehr eingehend behandelt während Hopfield und Dieke (24) und Bowen (25) im kurzwelligen Gebiet einige Linien von K II, K III und K IV klassifiziert haben. Diese Linien sind gewissermaßen als Normalen bei der Beurteilung des Ionisierungsgrades verwendet. Die K II-Linie λ 615,40 von Bowen (l. c.) war nicht zu finden und darf sicher nicht dem K II zugeschrieben werden. Fig. 13 zeigt einige repräsentative Teile des Spektrums; man sieht, wie groß die Einwirkung der Selbstinduktion ist. Das Durchmustern der Platte wurde mit einer Lupe vorgenommen, es ist ja notwendig, ein großes Gesichtsfeld zu haben und auch die Möglichkeit,

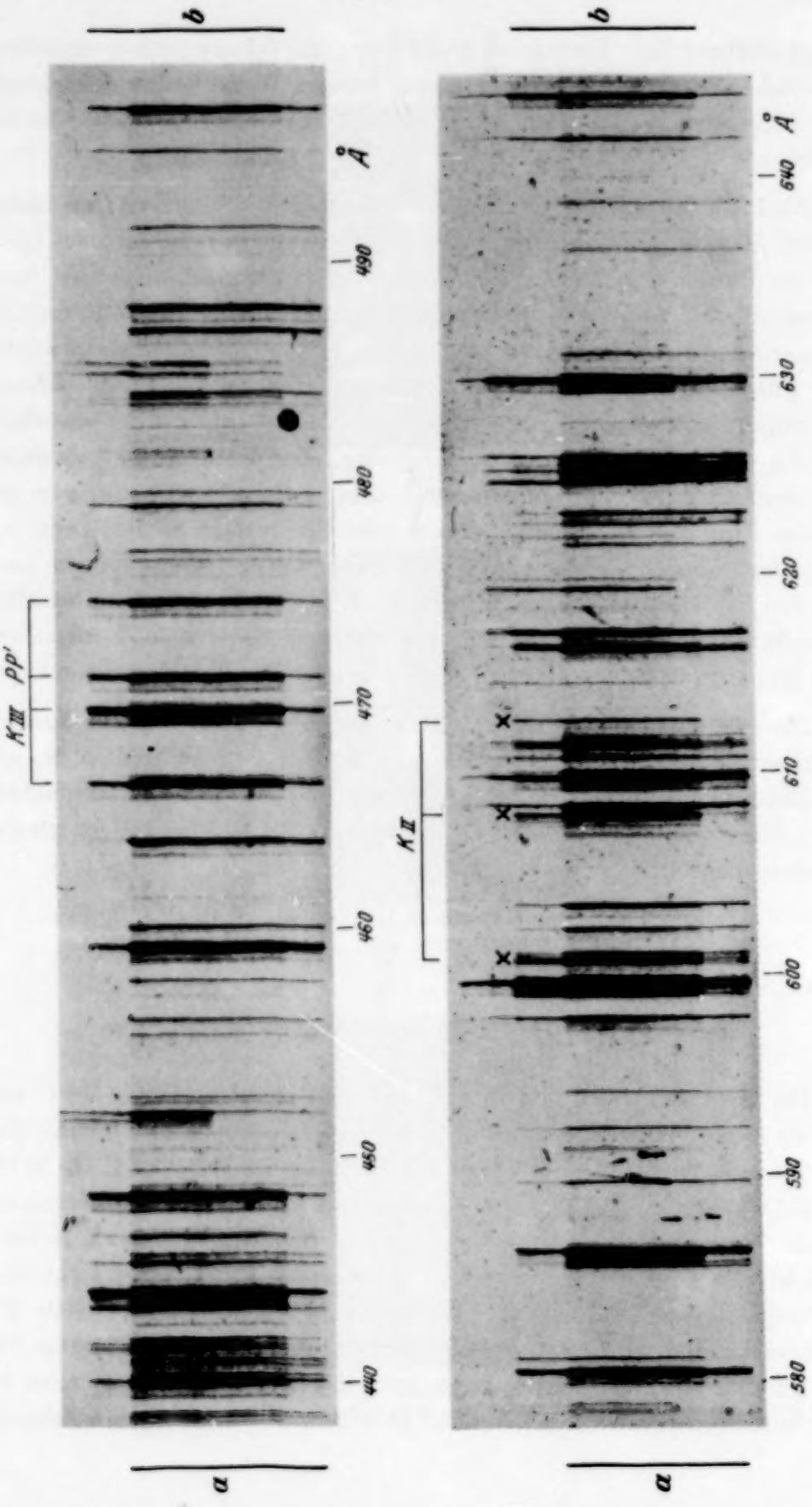


Fig. 13.
Das Spektrum von K, *a* ohne Selbstinduktion, *b* mit Selbstinduktion (0,04 Millihenry). 8 ×.

große Gebiete schnell zu überblicken. Die Einteilung nach dem Ionisierungsgrad wurde mit Hilfe anderer Platten nachgeprüft und etwas modifiziert. Den schwächsten Linien, die nur in dem für beide Expositionen gemeinsamen Gebiet vorkamen, kann man keine Zuordnung geben. Die höher ionisierten Spektren von Calcium sind ebenfalls von Bowen (25) behandelt. Er gab einige Linien von Ca III, Ca IV und CaV. In Fig. 14 sehen wir zwei von Bowen gefundene Gruppen. Es scheint zweckmäßig, einen Druckfehler bei ihm zu berichtigen: er schreibt λ 665,96 (Ca IV) statt λ 655,96. Die auf S. 75 bis 87 befindlichen Tabellen geben für jede Linie Intensität, Wellenlänge, Wellenzahl und womöglich Angabe des ungefähren Ionisierungsgrades (N). Ein Vergleich mit den älteren Messungen von Millikan und Lang zeigt die erhebliche Überlegenheit dieses neuen Apparattypus mit streifender Inzidenz. Bowen gibt in seiner Arbeit über Kalium und Calcium unter anderem eine unvollständige Dublett-pp-Gruppe von Ca IV bei 340 Å. In diesem Gebiet liegen die Linien sehr dicht, aber es ist wahrscheinlich, daß die Gruppe aus folgenden Linien besteht:

J	Å	ν
4	338,828	295 135
4	341,455	292 864
4	342,447	292 016
4+	345,130	289 746

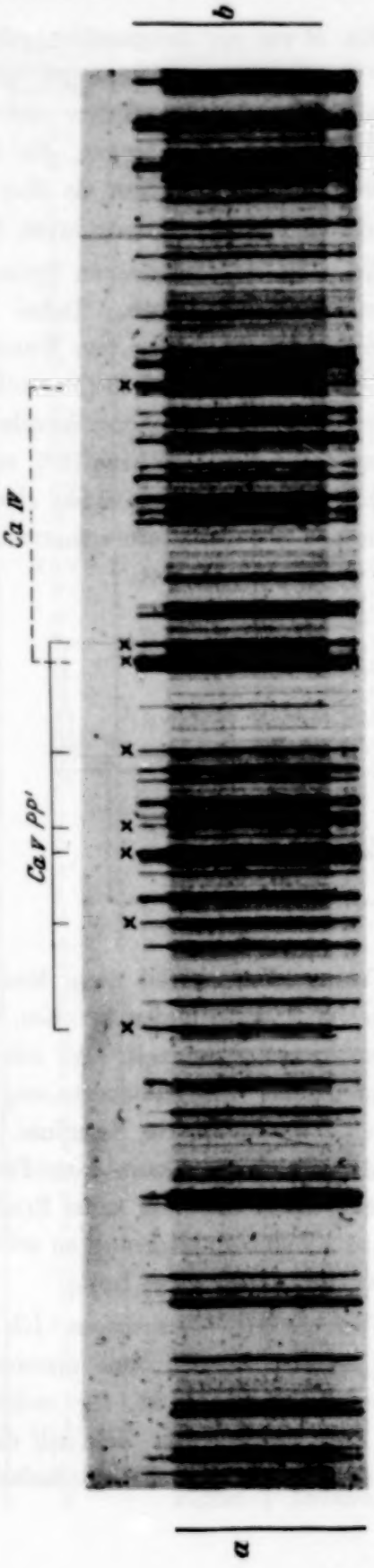


Fig. 14. Das Spektrum von Ca, a ohne Selbstinduktion, b mit Selbstinduktion (0,04 Millihenry). 8 ×.

Ein *R* vor der Intensitätsangabe bedeutet, daß die betreffende Linie einer Verunreinigung entspricht, und zwar in den meisten Fällen wahrscheinlich Sauerstoff. Unter den anderen befinden sich sicher auch Linien von Verunreinigungen, die hier nicht als solche erkannt werden konnten, zahlreich dürften sie aber nicht sein. In den Tabellen kommen auch die vorher termklassifizierten 15 K-Linien und 11 Ca-Linien vor.

Auch die im periodischen System nächstfolgenden Elemente habe ich zu untersuchen begonnen. Dabei finde ich z. B. für Titan die beiden Linien **λλ 424**, die vorher von Russell und Lang (26) gemessen sind, die Wellenlängen 424,17, 423,49 (Russell und Lang 424,28, 423,58), was besser mit den aus dem Termschema berechneten 424,18, 423,50 stimmt. Vanadium ist von Gibbs und White (27) untersucht. Auch hier findet man für die kurzwelligsten Linien etwas abweichende Werte (Wellenlängen in Å): Im übrigen ist die Übereinstimmung gut. Das Material ist jedoch noch nicht weiter ausgewertet.

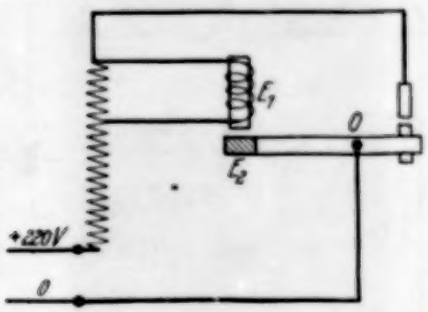


Fig. 15.

Gibbs und White	Verfasser
286,36	285,99
286,88?	286,84
481,657	481,56
483,099	483,02
484,621	484,53
675,48	675,50
677,26	677,32
678,72	678,72
679,65	679,62

Fehlerquellen. Weil diese Messungen nur relativ sind und auf zugänglichen Standardlinien beruhen, werden alle Korrektionen in den Korrektionskurven gesammelt. Bei den stärksten Linien können Fehler durch asymmetrische Intensitätsverteilung entstehen, im allgemeinen aber hat man eine wohldefinierte Kernlinie. Die Geister sind natürlich bisweilen sehr lästig, aber man kann dann Platten mit kürzerer Expositionszeit aufnehmen. Auch habe ich keine Erschütterung beim Pumpen gemerkt, der Apparat scheint stabil genug zu sein. Besondere Maßnahmen betreffs der Temperatur waren nicht nötig.

Versuche mit Vakuumbogen. Ich habe auch Versuche mit dem Vakuumbogen angestellt, doch ohne nennenswerte Resultate, weil das Spektrum hier mehr langwellig ist, für welche Wellenlängen dieser Spektrograph nicht sehr wirksam ist. Ich will die Anordnung (siehe Fig. 15) kurz beschreiben. Der untere Elektrodenhalter befindet sich in einem Konus von

Wellenlängen von Kalium. 1033,875 — 155,950 Å.

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
2	1033,875	96723,5		3+	823,358	121453,9	
2	32,768	827,2		3	23,047	499,8	5
0	30,345	97054,9		*R* 1	21,568	718,5	5
2	27,174	354,5	5	1	12,493	123078,0	
3	25,742	490,4	4	1	10,893	320,8	5
0	23,009	750,9		1	10,215	424,0	5
0	22,202	828,0		2	09,673	506,7	5
2	21,332	911,4	5	2	06,577	980,7	5
0	20,566	984,9		2	06,373	124012,1	5
1?	17,337	98295,9		0	05,002	223,3	
0	03,293	99671,8		2	03,826	405,0	5
2 *b*	00,056	994,4	6	2?	02,122	669,3	5
0 *d*	999,027	100097,4		0	794,341	125890,5	
0	87,639	101251,6		0	93,464	126029,7	
0	87,140	302,8		2?	86,464	127151,4	5
1	86,763	341,5		2	84,713	435,1	5
1	86,203	399,0		0	82,265	833,9	
2	82,115	821,1	6	*R* 1?	81,338	985,6	
5	68,518	103250,5	6	7	78,528	128447,5	3
0	63,538	784,2		4	76,957	707,3	6
1	61,499	104004,3		3	74,738	129075,9	
0	46,534	105648,6		1	74,192	166,9	
1	40,839	106288,1		3	71,456	625,0	5
2	38,287	577,2	6	3	71,376	638,5	5
0	31,864	107311,8		5 *d*	71,103	684,4	6
1	30,318	490,1	6	3	70,287	821,8	5
1	29,374	599,3	6	1	70,022	866,4	6
2	18,581	108863,6	6	2	69,402	971,1	5
1	17,498	992,1	5	6	65,644	130609,0	3
0	02,135	110848,2		4	65,314	665,3	3
0	00,266	111078,3		1	58,559	131828,9	5
3+	898,953	240,5	5	4	57,199	132065,7	6
2	92,621	112029,6	4	4	57,112	080,9	5
2?	82,184	113355,0	6	8	54,673	507,7	4
3	81,405	455,2	5	3?	54,194	591,9	
1	74,985	114287,7	5	3	53,877	647,6	6
1	74,883	301,0	5	0	52,952	810,6	
3	74,045	410,6	3	1	50,381	133265,6	5
2	73,865	434,2	3	3	50,230	292,5	5
4	72,313	637,8	3	6	49,993	334,6	4
1	72,006	678,1	6	1	48,783	550,0	
R 3	69,965	947,2	5	*R* 2	48,393	619,6	
1	68,552	115134,2	5	2	47,848	717,0	6
1	68,140	188,8	5	3	47,677	747,6	
1	67,921	217,9	5	8	46,350	985,4	4
0	59,455	116352,8		10	45,264	134180,6	4
1	58,555	474,8		2	43,292	536,6	5
2	55,815	847,7	4	10	41,950	780,0	4
1	54,771	990,4	5	1	39,177	135285,6	6
2	54,416	117039,0	5	0	38,696	373,7	
1	43,317	118579,4		1	38,075	487,6	
1	39,439	119127,2	5	1	37,761	545,3	
1	30,785	120368,1	5	10	37,144	658,7	4
1	26,395	121007,5	5	12	31,858	136638,5	
1	25,559	130,3	5	0	27,295	137495,8	

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
1	725,848	137769,9	4	2	630,302	158654,1	6
2	25,309	872,3	6	2	27,560	159347,3	6
8	24,420	138041,5	5	0	26,186	697,0	
6	20,432	805,6	5	4	25,404	896,7	5
2	16,272	139611,8	6	8	23,016	160509,5	5
5	15,999	665,0	6	5 *d*	21,422	921,2	6
1	13,489	140156,3		0 *d*	20,808	161080,4	6
1	13,041	244,4	5	6	16,136	162301,8	6
1	12,728	306,0	6	6	12,621	163233,1	2
0	11,571	534,1		1	12,272	326,1	6
1	10,932	660,4	6	3	11,862	435,6	6
0	10,645	717,2		1	10,850	706,3	
4	10,519	742,2	6	5	07,931	164492,4	2
4	08,838	141076,0	3	0	06,065	998,8	4
3	05,641	715,1	4	1	05,908	165041,6	4
1	696,608	143552,8		0	05,689	101,2	4
R 1	96,202	636,5	3	1	05,316	203,0	4
R 3	95,820	715,3	3	8	03,429	720,0	5
3	95,042	876,2	5	5	02,269	166038,8	5
2	94,477	993,2	5	6	00,765	454,4	2
0	91,206	144674,7		1	591,434	169080,6	4
1	88,182	145310,4		1	91,311	115,8	4
3	88,085	330,9		1⁻	91,237	136,9	4
6	87,495	455,6	4	0	90,618	314,2	5
0	79,107	147252,2		10	86,322	170554,8	5
0	78,458	393,1		5	85,510	791,3	5
R 0	77,833	529,0		1⁻	82,140	171780,0	3
1	75,335	148074,7		15	80,319	172319,0	5
5	72,941	601,4	4	1	74,634	174023,8	2
5	71,504	919,5	6	3	72,791	583,8	6
0	70,987	149034,2		0	72,451	687,4	
3	68,864	507,2	6	0	72,180	770,2	
0	63,957	150612,2		0	71,643	934,4	
3	63,134	799,1	6	0	69,915	175464,8	6
0	62,832	867,8		0	69,696	532,2	6
0	62,329	982,4		2	69,480	598,8	6
3	61,402	151194,0	6	0	68,534	891,0	
3	59,852	549,1	6	0	66,836	176417,9	
0	59,135	714,0		3	65,114	955,5	6
3+	58,406	882,0	6	6	64,463	177159,5	6
3	57,931	991,6	6	3	61,594	178064,6	6
3	57,327	152131,3	6	1	57,029	179523,9	6
0	55,554	542,7		1+	50,323	181711,5	2
1	55,188	628,0		3	46,123	183108,9	2
1 *d*	51,324	153533,4	6	2	45,232	408,2	6
0	48,932	154099,4		1	44,855	535,1	6
15	46,188	753,7	4	1	44,627	611,9	5
0	44,963	155047,7		1	44,537	642,3	5
2	39,982	156254,4	6	*R* 1	44,137	777,3	
0	38,805	542,3		1	43,973	832,7	4
5	38,668	575,9	6	2	43,640	945,3	4
0	37,890	766,9	6	1	43,225	184085,8	
1	37,195	937,8	6	3+	39,731	185277,5	2
3 *d*	36,300	157158,6	6	2+	36,216	186492,0	5
1	30,940	158493,7	6	1	35,287	815,7	5

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
2	534,873	186960,3	5	*R* 3	483,972	206623,5	3
0	34,225	187187,1		4	83,745	720,5	5
2–	34,059	245,2		*R* 0	83,405	865,9	
1	33,858	315,7		4	82,706	207165,4	6
1	33,726	362,1		2	82,408	293,4	2
0	33,587	410,9		1	82,281	348,0	
8	29,796	188751,9	3	2+	82,107	422,8	2
1	28,879	189079,2	4	0	81,759	572,7	
2?	28,519	208,0		2	81,313	765,0	6
3	27,617	531,4	4	1	80,965	915,3	
1	27,565	550,1	3	1	80,397	208161,2	6
2	27,064	730,3	2	5	79,768	434,1	6
4	26,448	952,3	5	8	79,185	687,7	3
2?	24,639	190607,3	6	2	76,029	210071,2	2
5	23,792	915,5	2	9	74,920	561,8	3
5	23,001	191204,2	4	2	73,207	211324,0	6
10	20,611	192082,0	3	15	71,569	212058,1	3
3?	20,493	125,6		20	70,089	725,7	3
5	19,372	540,2	6	2	68,447	213471,3	5
3+	18,249	957,4	2	15	66,793	214227,7	3
5	17,928	193077,0	5	1	65,078	215017,7	2
1 *d*	16,853	478,6	5	10	64,270	391,9	6
3	15,653	928,9	2	1	62,596	216171,4	5
4	15,514	981,2	3	3	61,737	573,5	6
1	15,320	194054,2	5	8	60,438	217184,5	6
2	14,943	196,3	3	3?	59,005	862,6	5
0	12,593	195086,6		0	58,535	218085,9	
1	11,371	552,7		7	58,048	317,7	6
0	11,062	671,0	6	0	57,427	614,1	6
0	10,311	958,9	6	1	57,323	663,8	6
1 *d*	09,601	196232,0	5	8	56,328	219140,6	5
2	06,029	197617,1	4	5	55,670	457,1	6
1	05,761	721,8	4	0	53,882	220321,6	
0	04,817	198091,6		4+	52,900	799,3	5
0	04,503	214,9		3	52,667	913,0	6
1	03,697	532,1		2	51,320	221572,3	6
1	02,798	887,0		1	51,078	691,1	6
2	01,649	199342,6	6	4	49,708	222366,5	5
3	00,125	950,0	4	3	49,013	710,7	5
2	00,047	981,2	4	15	48,595	918,2	3
2	499,993	200002,8	4	3	47,085	223671,1	5
15	97,104	201165,1	3	?	46,926	750,7	
6	95,144	961,5	2	5	46,830	798,8	2
6	91,702	203375,2	6	4 *d*	46,009	224210,7	6
2+	91,062	640,3	6	1	45,878	276,6	5
2	90,423	905,6	6	*R* 4 *d*	45,607	413,0	4
10 *d*	88,120	204867,7	6	15	44,344	225050,9	3
8 *d*	87,080	205305,1	6	6	43,567	445,1	4
R 2	85,626	919,8	2	3 *d*	42,913	778,0	3
R 3	85,513	967,7	2	2	42,518	979,5	4
R 2	85,359	206033,9	4	4	42,300	226090,9	4
5	85,084	149,9	2	2	42,043	222,3	3
1	84,637	340,0		*R* 5	41,812	340,6	2
5	84,241	508,8	6	*R* 3	41,370	567,3	6
1	84,200	526,2	3	2	40,905	806,2	4

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
15	440,429	227051,4	3	6	406,484	246012,2	3
3+	39,047	766,0	6	2	06,102	243,6	6
4	38,869	858,4	3	2	05,773	443,2	5
2 *d*	38,647	973,8	6	2	05,675	502,8	6
5	38,023	228298,5	4	1	05,475	624,3	6
3	37,216	719,9	3	2	05,333	710,7	6
10	35,676	229528,4	3	2	05,178	805,1	6
15	34,722	230032,1	3	4	04,684	247106,4	6
1	31,622	231684,2		3	04,412	272,6	5
0	30,968	232035,8		5	03,967	545,0	5
0	30,895	075,1		5	03,784	657,2	6
R 3	29,923	599,8	2	6	02,907	248196,2	3
3	29,656	744,3	2	4	02,104	691,9	3
2 *d*	29,438	862,5	6	2?	01,764	902,4	6
5	28,538	233351,5	6	3	01,542	249040,0	6
2 *d*	28,315	473,0	6	5	00,951	407,0	6
2	26,338	234555,7	6	8	00,210	868,8	3
10	25,588	969,0	4	4	399,754	250153,9	5
6	25,159	235206,1	5	1	99,483	323,6	6
1	23,821	948,7		3	99,400	375,6	6
1	23,558	236095,2		2	99,073	580,7	6
1	23,371	199,5		4	98,878	703,2	5
6	22,511	680,2	5	*R* 3	98,633	857,3	2
8	22,178	866,9	4	4	98,363	251027,3	5
3 *d*	21,446	237278,3	5	4	98,087	201,4	6
4	20,807	638,6	6	0 *d*	96,858	979,3	6
0	19,823	238195,6		*R* 0 *d*	96,763	252039,6	3
1	19,731	247,8	5	4	96,235	375,5	6
0	19,539	356,9		5	95,395	911,6	5
2	19,310	487,0	5	3	94,909	253222,9	5
2	19,045	637,9	5	3	94,477	500,2	6
6	18,623	878,4	3	1	94,063	766,5	
3	18,444	980,6	6	10	93,142	254361,0	3
2	18,160	239142,9	6	*R* 4	92,467	798,5	3
6	17,535	500,9	3	2	92,274	923,9	3
3	17,280	647,2	5	4	91,918	255155,4	3
2 *d*	16,628	240022,3	6	4	91,462	452,6	3
1 *d*	16,509	090,9	6	6	90,574	256033,4	3
6	16,001	384,0	3	5	90,415	137,7	3
4	15,793	504,3	5	*R* 5	90,114	335,3	3
3	15,465	694,2	5	2	89,750	574,7	6
0	15,289	796,2		2	89,531	719,0	6
5	15,052	933,7	5	2	89,428	786,9	5
6	14,870	241039,4	3	5	89,069	257023,8	4
3	14,465	274,9	5	5	88,920	122,3	3
10	13,792	667,3	3	2	88,485	410,2	6
1	12,790	242253,9	6	*R* 4	88,233	577,3	6
5	12,289	548,3	3	6	87,800	864,9	5
6	12,080	671,3	5	*R* 2	87,372	258149,8	3
8	10,102	243841,8	3	4–	86,710	591,7	5
8	09,737	244059,0	3	2	86,505	728,9	6
8	08,959	523,3	3	2	85,689	259276,3	5
5	08,076	245052,4	4	1	85,020	726,8	5
1	06,912	753,4		3	84,956	770,0	3
1	06,816	811,4		1	84,689	950,2	

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
2+	384,516	260067,2	5	3	353,455	282921,5	
2	84,400	145,7	5	3	53,325	283025,6	
5	84,095	352,3	4	1	53,246	088,8	
2?	83,318	880,0	5	2	52,750	486,9	6
6	82,906	261160,7	3	2	52,463	717,7	6
6	82,229	623,3	3	0 *d*	52,136	981,2	
4	81,702	984,5	4	2	50,164	285580,5	6
5	80,477	262828,0	3	3	49,793	883	6
6	79,877	263243,1	3	*R* 4	49,504	286120	
6	79,118	770,1	4	*R* 3	47,999	287357	3
3	78,219	264397,1	5	0 *d*	47,063	288132	
5	77,763	716,2	5	2+	45,545	289400	3
2?	77,263	265067,1	6	2	45,405	515	3
0?	76,477	620,5		2	45,197	690	3
3	76,061	914,3	5	4	44,635	290162	3
6	75,955	989,3	4	4	44,270	470	3
5	74,939	266710,1	5	3	43,468	291148	5
3	73,318	267868,2	5	2+	42,805	711	4
2	73,074	268043,3	6	2	42,703	798	5
4−	72,774	259,1	6	3	42,410	292048	4
4	72,462	483,8	5	6	41,924	463	3
10	72,148	710,3	5	3	40,745	293475	5
3	70,580	269847,3	5	6	40,462	719	4
3	70,523	888,8	5	3	38,161	295717	6
2	70,115	270186,3	6	3	35,175	298352	6
0 *d*	69,392	715,1		0	33,420	299922	
2	68,580	271311,5		0	32,515	300738	
R 1	68,465	396,2		0	32,207	301017	
2	68,030	717,0		1+	31,966	236	
R 2	67,378	272199,2	6	1	31,416	736	
3	65,614	273512,5	6	1	31,168	962	5
0	64,871	274069,5		5	30,684	302404	3
0	64,725	179,2		*R* 1 *d*	29,307	303668	5
1	63,647	992,0		2+	29,053	902	3
3	63,021	275466,2	4	3	28,933	304013	3
3	62,154	276125,6	4	2	28,845	095	3
5	62,085	178,2	4	1	27,605	305246	3
2	60,568	277340,2		5	27,376	459	6
4	59,907	849,6	4	2	27,031	781	6
6	59,730	986,3	4	0	25,278	307429	
0	57,950	279368,6		1	24,485	308181	
3	57,685	575,6	6	1	22,146	310418	
3	57,645	606,9	6	1	18,969	313510	5
3	56,615	280414,5	6	3	15,537	316920	6
1	56,372	605,7	6	4	15,181	317278	6
R 3	56,260	693,9	6	5	12,770	319724	5
1	55,800	281056,8	6	0	11,688	320834	5
R 1	55,663	165,0	6	0	11,593	931	5
1	55,469	318,5	6	4	11,243	321292	5
R 1	55,330	428,5		2	08,129	324539	
2	55,133	584,7		1	06,888	325852	
6	54,927	748,1	4	2	06,620	326137	
0	54,627	986,4		2	03,690	329283	
R 1	54,397	282169,4		1	03,023	330008	6
R 2	54,139	375,0		2	02,657	407	6

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
4	300,503	332775	5	R 3	247,708	403701	
4	00,252	333054	5	R 2	47,561	941	
4–	297,064	336628	5	2	47,202	404527	
4	96,169	337645	5	1	46,235	406116	5
6	94,836	339172	5	R 3 d	40,758	415355	3
1	94,515	541		1	39,608	417348	
2	93,438	340788	6	R 2 d	39,010	418393	3
3	93,332	911	6	1 d	32,673	429788	5
2	93,050	341239	6	1 d	30,745	433379	6
1 d	89,241	345732	6	1 d	30,706	452	6
2	85,850	349834	5	2	29,268	436171	6
1	85,734	976	5	R 2	27,638	439294	6
0 d	85,458	350314		1?	27,471	616	
0	84,860	351050	6	0	26,691	441129	
0	84,280	766	6	0	26,372	751	
2	83,765	352404	4	0	22,858	448716	6
3	82,355	354164	5	0	22,752	930	6
3	77,394	360498	5	1	22,434	449572	6
0	76,890	361154		0	22,139	450169	6
0	76,428	758		0	21,639	451184	6
0	75,525	362943		R 1	21,481	506	6
3	74,552	364230	4	0	21,282	932	6
2	73,065	366213	5	R 0	21,023	452442	6
2	67,036	374481		R 0	20,640	453227	6
R 2	66,938	618		2	14,351	466525	5
R 4	66,344	375454		1	13,121	469217	5
1	65,353	376856		0	07,350	482276	
R 2+	64,478	378103	5	2	05,862	485762	6
R 2	64,339	302	5	2–	05,772	975	6
R 2	63,819	379048	4	3	03,890	490461	3
2 d	63,716	196	4	2	03,823	622	3
1	61,200	382848	2	1	03,034	492528	
1	61,028	383101	2	0	02,883	895	
0	60,042	384553		1	00,341	499149	6
2	59,609	385195	6	2	199,932	500170	6
0	59,184	826		1 d	98,985	502550	6
3–	58,873	386290	6	R 1	96,978	507671	6
1	58,411	980	6	0	96,431	509085	
4	58,018	387570	6	1	94,593	513893	
2	57,657	388113	6	2	85,883	537973	6
0	57,131	907		0	84,587	541750	6
3	56,831	389361	6	0	82,818	546992	
0	56,512	845		0	81,974	549529	
0 s	56,402	390013		1	81,265	551679	6
0	56,222	287		0	80,378	554422	
0	55,729	391039		1	76,106	567840	6
1	55,530	344		0	75,688	569191	6
0 d	55,267	747		1–	75,189	570812	6
1	53,106	395091	6	R 1	70,227	587451	4
R 1	52,965	312	6	1	66,246	601518	4
0	52,581	913		0	66,163	819	4
R 0	50,123	399803		1	57,433	635203	6
R 0	49,394	400972	6	2	56,511	638933	6
0	48,727	402047	6	1	55,950	641108	6
1	47,777	403589	6				

Wellenlängen von Calcium. 1035,366 — 135,597 Å.

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
4	1035,366	96584,2	3	6	966,466	103469,8	5
3	34,848	632,5	3	0	64,771	651,6	
2	34,288	684,9	7	0	64,176	715,5	
2	32,612	841,8	6	2	62,896	853,4	5
4	31,760	921,8	3	1	58,135	104369,4	7
4	30,273	97061,7	4	3 *d*	54,270	792,2	7
3	29,566	128,3	4	0	50,817	105172,7	
4	28,560	223,3	3	0	48,699	407,5	
2	28,366	241,7	7	0	48,309	450,9	
5	27,309	341,7	4	0	46,449	658,1	
3	27,110	360,3	7	0	40,398	106338,0	
5	24,339	623,9	4	1	38,699	530,4	
4	23,820	673,4	4	1	34,875	966,2	
2	22,010	846,4	7	0	34,329	107028,7	
4	21,508	894,5	6	0	27,428	825,1	
3	21,139	929,9	5	0	26,193	968,9	
3 *d*	19,799	98058,5	7	1	24,249	108196,0	7
2	19,371	099,7	3	3	23,179	321,4	7
3	18,346	198,5	6	0 *d*	22,474	404,1	
3	14,998	522,4	3	2 *d*	21,956	465,0	7
4	14,162	603,6	5	0	18,768	841,4	
3	12,613	754,4	5	2+	17,278	109018,2	3
0	11,049	907,2	6	2	16,917	061,1	3
0	10,852	926,5	6	2	16,682	089,1	6
3	09,638	99045,4	5	0	15,972	173,7	
2	08,757	131,9		0	12,979	531,5	
0	08,470	160,1	3	0	11,383	723,4	
0	05,270	475,8		0	10,195	866,6	
0	04,967	505,8		2	06,615	110300,4	3
0	04,689	533,3		1	05,245	467,3	
2	03,611	640,2	7	1	897,972	111362,0	3
5	02,398	760,8	7	4	94,351	812,9	3
3	01,544	845,8	5	3	92,671	112023,4	4
6	00,310	969,0	5	2	90,892	247,1	3
3	998,397	100160,6	3	0	90,059	352,1	
7	97,579	242,7	4	0	89,679	400,1	
3	94,946	508,0	5	0	87,176	717,2	
6	94,311	572,2	4	0	86,216	839,3	
1	92,740	731,3	7	0	85,553	923,8	
3	89,973	101012,9	7	3	83,159	113229,9	3
1	88,131	201,2	3	0	73,834	114438,2	
3	87,867	228,2	7	0	71,036	805,8	
3	87,680	247,4	5	*R* 0	69,981	945,0	3
5	87,336	282,7	3	4	64,695	115647,7	3
4	84,935	529,6	3	0	63,984	742,9	
4	83,432	684,7	7	0	63,011	873,4	
0	81,489	886,0		1	60,983	116146,3	
2	77,544	102297,2	3	2	60,827	167,4	6
4	75,825	477,4	5	3	58,855	434,1	4
3	75,055	558,3	6	4	56,791	714,6	3
6+	73,437	728,8	5	4	56,635	735,8	3
2	70,887	998,6	7	0	55,056	951,4	
6	69,652	103129,8	6	3	54,923	969,6	6
3	68,236	280,6	5	3	50,966	117513,5	3

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
3	846,611	118118,0	3	0 *d*	724,091	138104,2	6
3	42,950	631,0	5	0	22,752	360,1	
1	41,385	851,7	3	2	22,456	416,7	7
3	40,921	917,2	3	1	21,514	597,5	7
1	40,807	933,4	3	0	20,946	706,7	
1	31,425	120275,4	3	2	14,693	139920,2	7
2	28,451	707,2	7	3+	14,678	923,2	7
0	23,395	121448,4	7	3–	14,176	140021,5	7
R 1	21,583	716,3	5	0	13,972	061,5	7
2	17,058	122390,3	6	3	13,793	096,6	7
2	16,805	428,3	6	2	11,390	569,9	7
0	13,379	943,9	7	2	10,671	712,1	7
2	12,967	123006,2	7	2	09,932	858,6	7
1	11,480	231,6	6	2	09,001	141043,5	7
4	10,937	314,2	5	1	01,370	142578,1	3
1	03,325	124482,6	5	0+	00,793	695,5	7
3+	00,652	898,2	7	0	00,695	715,5	7
R 0	781,350	127983,6		0 *d*	698,988	143064,0	7
1	80,116	128186,1		2	97,972	272,2	7
4	79,919	218,5	5	2	97,809	305,7	7
3	79,824	234,1	5	2	97,281	414,2	7
1	78,718	416,2	6	*R* 3	96,206	635,6	3
1	77,508	616,0	6	*R* 4	95,824	714,5	3
3	75,966	871,6	6	2	93,824	144128,8	7
3	75,526	944,8	4	3	89,539	145024,4	6
3	74,532	129110,2	6	3	88,907	157,5	3
3	74,354	139,9	5	1	88,223	301,8	7
5	74,088	184,3	5	2	87,985	352,0	7
2	72,641	426,2	3	2	86,190	732,2	3
1	72,389	468,5	6	4	85,807	813,6	6
0	71,048	693,6		5	84,743	146040,2	7
1	70,928	713,8	6	2	84,383	117,0	7
1	69,602	937,3		0	83,581	288,5	
0	69,232	999,8		1	83,149	381,0	3
0	67,861	130231,9	6	4	81,908	647,4	3
1	66,522	459,4	6	3	81,363	764,6	7
6	65,154	692,7	6	0	79,240	147223,4	
3	64,358	828,7	6	*R* 1	77,820	531,8	
2	63,344	131002,5	6	1	76,775	759,6	5
1	58,465	845,2	3	3	76,563	805,9	7
0	51,897	132996,9		2	74,278	148306,8	7
R 3	48,409	133616,8	5	1	74,046	357,8	6
1	46,246	134004,1	3	1	73,885	393,3	7
3	40,555	135033,9	3	1	73,367	507,4	7
1	36,738	733,5		0	72,315	739,8	7
0	33,867	136264,5		1	72,083	791,2	3
0	33,327	364,8		6	71,365	950,3	5
0	32,883	447,4		10	69,725	149315,0	4
5 *d*	31,286	745,4	7	1	68,701	543,7	
5	30,257	938,1	5	1?	68,462	597,1	
1	27,646	137429,5	5	2?	67,126	896,7	
0	27,529	439,7		1	59,694	151585,4	3
1	27,185	516,6	7	6	56,763	152261,9	5
1	25,088	914,3		15	56,038	430,2	4
0	24,470	138031,9		4–	53,720	970,7	3

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
0+	652,634	153225,2	7	0	581,789	171883,6	
0	51,992	376,1	7	3	81,466	979,1	6
5	51,550	480,2	5	0	80,654	172219,6	6
5	47,876	154350,5	5	2	79,775	480,7	6
2	47,292	489,8	7	4	78,732	791,6	6
8	46,570	662,3	5	0	78,170	959,5	
6	43,118	155492,5	5	1	76,662	173411,8	
2	42,812	566,5		6	75,580	737,8	3
6	39,230	156438,2	3	3	74,398	174095,3	3
8	37,928	757,5	5	3	74,007	213,9	6
8	35,318	157401,5	4	4	72,691	614,2	3
5	33,187	931,2	3	0	71,873	864,0	
3	30,515	158600,5	7	2	70,291	175349,1	3
2	29,594	832,5	6	1	69,122	709,3	3
4	29,355	892,8	3	3	65,463	176846,8	4
1	26,940	159504,9	7	2	64,275	177218,6	6
1	23,749	160320,9	3	3	62,250	856,8	5
3	21,279	958,3	3	3	61,670	178040,5	3
1	20,566	161143,2		3	61,518	088,7	3
2	20,289	215,2		10	58,602	179018,3	5
0+	18,301	733,5		3	57,112	497,1	3
0	18,080	791,4		3	56,583	667,7	3
4	17,517	938,9	6	2	56,215	786,6	3
3	14,015	162862,5	6	3	55,482	180023,8	5
5	12,062	163382,2	3	3	54,615	305,3	3
1	11,186	616,3		4	52,005	181157,8	
3	10,740	735,8	3	6	51,448	340,8	7
3	08,895	164231,9	3	2	51,103	454,3	5
3	07,069	725,9	3	6	50,188	756,1	7
2	06,333	925,9	3	3	50,004	816,9	3
1 *d*	05,824	165064,5	7	4	49,201	182082,7	3
1 *d*	04,766	353,2	7	3	49,070	126,2	5
2–	04,580	404,1		2	48,920	175,9	
3	03,622	666,6	3	3	47,898	515,7	6
0	02,664	929,9		2	47,620	608,4	
0	02,389	166005,7		0	47,393	684,1	
5	01,700	195,8	6	0	46,535	970,9	
6	00,917	412,3	6	0	46,301	183049,3	
0	597,281	167425,4		2	45,091	455,6	3
4	96,944	519,9	7	2	44,247	740,1	7
2	96,223	722,5	3	*R* 3	44,132	778,9	7
3	94,640	168169,0	3	3?	42,842	184215,7	
1	94,239	282,5	5	10	42,290	403,2	5
1	93,472	500,0	5	2	39,382	185397,4	7
1	93,404	519,3	5	2	38,967	540,1	4
0	91,638	169022,3		3	38,648	650,0	4
3	91,449	076,3	3	6	37,613	186007,4	5
3	90,396	377,9	6	2?	37,484	052,0	
1	87,872	170105,1	6	2	37,004	218,4	4
2	87,604	182,7	6	2–	36,790	292,6	4
3	87,311	267,6	3	2	36,531	382,5	4
2	86,880	392,6	3	4–	36,132	521,2	3
0	84,760	171010,3		0	36,008	564,4	
0	83,975	240,2		0	35,913	597,5	
4	82,844	572,5	7	4	35,647	690,1	4

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
0	535,027	186906,5		1	462,996	215984,6	
4	34,715	187015,5	3	3	62,587	216175,6	7
0	31,144	272,9		5	61,700	590,9	
0	30,501	501,1		5	61,085	879,8	
6	30,303	571,4	5	1	59,811	217480,7	
1	29,651	803,6		0 *d*	58,160	218264,4	
0	29,346	912,4		5	56,981	827,5	
3	28,746	189126,7	5	0 *d*	55,812	219388,7	
8	28,286	291,4	3	0 *d*	55,341	615,6	
0	20,797	192013,4		1	54,553	996,3	
1	14,498	194364,2		1	54,053	220238,6	
2	12,067	195286,9	7	0	52,239	221122,0	
3	10,435	911,3	7	10	50,565	943,6	4
2	09,293	196350,6	5	0	47,662	223382,8	
4	06,163	197564,8	7	0	46,972	727,7	
8	05,199	941,8	6	1	46,036	224197,2	5
3	04,591	198180,3	7	1	45,933	248,9	5
2	03,261	704,1	7	*R* 0	45,607	413,0	
0	02,120	199155,6		1	45,018	710,0	
0	00,812	675,7		3	44,766	837,3	4
3	497,986	200808,9	7	1	44,254	225096,5	
0	96,336	201476,4		15	43,821	316,1	4
0	95,968	625,9		0	42,755	858,5	
0	95,376	866,9		1	42,607	934,1	
2	91,370	203512,6	7	0	42,014	226237,2	
1	91,097	625,8	7	*R* 0	41,812	340,6	
2	90,546	854,5	3	*R* 0	41,356	574,5	
1	89,700	204206,7	7	5	41,095	708,5	7
1	88,465	723,0	7	2	40,118	227211,8	
2 *d*	86,838	205407,1	7	5	39,700	427,8	4
3	86,160	693,6		4	38,930	826,8	4
R 3	85,636	915,5		5	37,773	228428,9	4
R 0	85,507	970,3		2	37,271	691,1	4
R 0	85,350	206036,9		0	36,907	881,7	7
3	84,368	454,6		6	36,152	229277,9	7
R 0	83,963	627,4		12	34,570	230112,5	4
R 0	83,415	861,6		6	33,609	622,5	7
0	83,005	207037,2		6	32,880	231010,9	7
2	82,769	138,4		0	30,506	232284,8	
1	82,663	183,9		1	30,050	531,1	3
0	80,822	977,2		*R* 1	29,933	594,4	
3	80,471	208129,1		1	29,744	696,7	
2	80,345	183,7		1	28,819	233198,6	7
4	78,305	209071,6	3	6	28,112	583,7	7
1	77,300	511,8		1	27,655	833,3	
2	76,606	816,9	5	15	25,000	235294,1	5
2	76,177	210006,0		0	22,661	236596,2	
3	71,180	212233,1	7	0	22,463	707,1	
3	71,067	284,0	7	0	22,088	917,4	
1	68,540	213428,9		0	21,935	237003,3	
6	66,227	214487,8	7	1	21,718	125,3	7
2	65,990	596,9		0	20,700	699,1	
3	64,830	215132,4	3	1	20,191	987,0	7
1	64,260	396,5		3	19,778	238221,1	7
0	63,938	546,1		12	14,663	241159,7	7

Intensität	Å	ν	N	Intensität	Å	ν	N
2	412,175	242615,4	7	3	378,258	264369,8	7
5	10,499	243606,0	7	3	78,095	483,8	7
18	09,971	919,7	3	5	77,181	265124,7	5
4	07,776	245232,7	7	3–	76,279	760,3	5
20	03,732	247689,1	3	3	75,333	266430,1	5
2	02,551	248415,7	6	5	74,744	848,8	4
4	00,827	249484,2	6	4	74,000	267379,7	5
1	399,928	250045,0	6	3	73,700	594,3	6
R 2	98,615	868,6	7	2	73,417	797,1	6
0	98,473	958,0		6	72,904	268165,5	5
4	97,178	251776,3		2	71,902	888,0	7
2	96,918	941,2	7	6	71,225	269378,4	5
R 3	96,770	252035,2	7	5	70,033	270246,2	6
0	96,535	184,6		5	69,647	528,4	3
3	96,382	281,9	3	*R* 1	68,422	271427,9	3
2	96,044	497,2	6	3	68,303	515,6	3
0	93,618	254053,4		*R* 2	67,371	272204,4	6
0	93,289	265,9		3	67,011	471,4	7
0	93,024	437,4		3	66,203	273072,6	7
0	92,841	555,9		0	65,432	648,7	
R 2	92,420	829,0	3	0	65,040	942,6	
0+	92,014	255092,9		0	64,928	274026,7	
0	91,747	266,8		2	63,525	275084,2	7
0	91,237	599,6		2	63,395	182,7	7
0	91,051	721,1		1	62,788	643,1	7
R 3	90,137	256320,2	6	2	62,617	773,1	6
0	89,927	458,3		0	62,240	276060,1	
0	89,495	742,7		2	61,645	514,3	6
1	89,195	940,6	7	0	61,361	731,6	
3	88,685	257277,8	7	0	61,241	823,5	
R 2	88,235	576,0	7	4	61,114	920,9	6
2	87,669	952,0	7	2	60,296	277549,6	7
2	87,490	258071,2	7	2 *d*	59,640	278055,8	7
R 2 *b*	87,349	165,1	7	5	59,364	269,4	7
4	87,080	344,5	6	3	58,153	279210,3	6
1	86,254	897,0	6	8	57,973	350,7	3
1	86,106	996,2	6	0 *d*	56,889	280199,2	
1	85,941	259107,0	6	3	56,239	710,4	6
2	85,091	678,9	6	*R* 1	55,692	281142,1	7
0	84,609	260004,3		*R* 1	55,351	411,9	7
3	84,172	300,1	6	*R* 4	54,404	282163,9	7
2	84,028	397,7	6	*R* 4	54,156	361,5	7
2	83,505	752,8	6	8	52,968	283360,0	5
0	83,121	261014,1		2	51,996	284094,1	7
2	81,849	883,6	6	3	51,460	527,4	7
3	81,601	262053,8	5	3	51,368	601,8	7
2	81,464	147,9	6	0	50,715	285131,8	
5	80,396	884,0	5	1+	50,394	393,0	6
1	80,003	263155,8	6	*R* 1+	49,494	286128	6
3	79,765	320,7	5	1	48,996	536	6
2	79,138	756,2	5	1	48,927	593	6
1	78,745	264029,9	6	1	48,650	821	6
1	78,653	094,0	6	3	48,043	287321	7
1	78,551	165,2	6	*R* 3 *d*	47,967	384	6
1	78,379	285,3		1	47,431	827	6

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
1	347,334	287907	6	1	318,385	314085	7
4	47,005	288180	6	4	18,094	372	7
2 *d*	46,335	738	6	0	17,287	315172	
4+	45,130	289746	4	3+	16,947	510	7
4	44,958	890	4	0	16,389	316067	7
2	44,219	290513	3	3	16,115	341	6
5	43,933	754	4	2	15,702	754	7
4	43,438	291173	4	2	14,609	317855	7
2	43,194	380	6	2	13,478	319002	7
5	42,447	292016	4	2	07,563	325137	7
4	41,455	864	4	3	04,910	327966	4
4	41,284	293011	4	3	04,330	328591	4
3−	40,516	672	7	4	01,741	331410	4
3	40,389	782	3	4	299,315	334096	5
4	40,286	870	4	6	96,958	336748	4
3	39,963	294158	6	5	96,554	337207	4
3	39,790	299	3	3	95,396	338529	7
3	39,463	583	6	3	95,171	787	7
4	38,828	295135	4	1	91,976	342494	6
0	38,508	414		3	87,657	347636	6
0	38,293	602		5	86,947	348496	5
5	38,056	809	5	6	84,948	350904	5
4	37,541	296260	5	4	81,000	355872	5
2	37,396	388		3	75,343	363183	7
1	37,020	718		0	74,808	890	
4	36,554	297129	5	0	74,461	364350	
5 *d*	35,344	298201	5	1	73,695	365370	
3	34,135	299280	5	4	72,982	366325	5
3	33,857	529	5	3	72,866	480	7
4	33,438	906	5	3	72,336	367193	5
0	33,137	300175		5	72,265	289	5
3	32,808	474	4	3	70,494	369694	5
5−	32,531	724	4	6	70,305	952	5
5	31,991	301213	4	8	67,768	373458	5
1	31,652	521	5	*R* 0	64,482	378098	
4	31,442	712	4	*R* 0	64,348	289	
2	30,928	302181		*R* 1	63,800	379075	
1	30,809	289		3+	60,446	383957	6
5	30,000	303030	7	3	59,978	384648	6
3	29,391	591	3	3	59,856	829	6
R 3	29,298	676	6	3	59,576	385244	6
5	29,116	844	4	3	58,251	387220	6
1	28,577	304343	4	5+	57,976	633	5
4	27,806	305058	6	0	53,621	394289	
2	27,175	647	6	*R* 0	52,943	395346	
5	25,282	307426	5	0	52,744	657	
3	25,020	673	5	1	51,465	397670	
5	24,477	308188	5	3	51,354	845	
3	24,110	537	4	3	50,269	399570	7
6	23,223	309384	6	*R* 3	50,153	755	4
5	22,757	831	5	*R* 3	49,408	400949	4
10	22,166	310399	5	4	48,636	402194	3
1	21,110	311420	6	*R* 2	47,706	403704	
2	20,445	312066	6	*R* 0	47,555	951	
0	20,309	199		3	42,384	412568	3

Intensität	λ	ν	N	Intensität	λ	ν	N
0	241,496	414086		1	202,976	492670	
0 *b*	41,347	341		0	01,811	495513	
2	40,777	415322		0+	199,527	501185	
R 4	40,724	414		0 *d*	99,057	502369	
2	40,040	416597		0	98,401	504030	
4	39,527	417489		0	98,079	849	
R 1	39,007	418398		0	97,821	505508	
0	38,851	671		0	97,685	855	
5	32,537	430039		*R* 2 *b*	96,971	507689	
4	32,275	524		1	92,757	518788	
0	32,094	860		0	90,560	524769	
0	31,971	431088	5	0	90,453	525064	
1−	31,530	909		1−	87,515	533291	
3	30,501	433838	6	1	86,605	535891	
5	29,743	435269	6	1	84,433	542202	
6	28,634	437380	6	2	82,715	547300	
2	27,895	438799		0	79,500	557103	
R 0	27,633	439304		0	79,204	558023	
1 *d*	26,292	441907		0	78,929	881	
R 0	22,467	449505		2	78,651	559751	
R 0	21,014	452460		1	78,557	560045	
R 0	20,666	453174		0	78,383	592	
1−	17,019	460789		0 *b*	78,235	561057	
1−	16,005	462952		1	77,879	562180	
1	14,140	466984		1	75,963	568301	
0	14,008	467272		*R* 0	70,207	587520	
3	09,723	476819		1+	67,034	598681	
1 *d*	09,271	477849		1	66,945	599000	
1 *d*	09,188	478039		0+	53,012	653544	
0−	08,352	479957		0	51,832	658623	
1	07,789	481257		3	44,038	694261	
2	05,391	486876		2	43,173	698456	
1	04,722	488467		0	41,947	704488	
4	04,003	490189		0	41,623	706100	
1+	03,896	446		1	35,597	737479	

demselben Typus, wie vorher beschrieben und kann um den Punkt 0 gedreht werden. Hinten befindet sich ein Stück weiches Eisen E_2. Der Eisenkern E_1 eines Elektromagneten ist an den Konus vakuumdicht gelötet, so daß der unterste Teil sich an der Vakuumseite befindet. Hierdurch wird die Anordnung sehr bequem und betriebssicher. Der Bogen wirkt wie eine elektrische Klingel; beim Anlegen der Spannung zündet er automatisch und man erhält je nach dem Elektrodenmaterial einen intermittenten Abreißbogen oder einen kontinuierlichen Bogen. In Ruhelage berühren die Elektroden einander. Zur Untersuchung von niedrig ionisierten Spektren dürfte die Anordnung passend sein.

Diese Untersuchung ist dadurch ermöglicht, daß Herr Prof. M. Siegbahn mir eine vorzügliche Apparatur zur Verfügung gestellt hat, wofür

ich hier herzlichst danke. Auch verdanke ich ihm die Anregung zu dieser Untersuchung und ihre beständige Unterstützung.

Upsala, Physikalisches Institut, Mai 1931.

Literaturverzeichnis.

1) Th. Lyman, The spectroscopy of the extreme ultra-violet, 1928.
2) K. T. Compton u. J. C. Boyce, Journ. Frankl. Inst. **205**, 497, 1928.
3) R. A. Millikan, I. S. Bowen u. R. A. Sawyer, Astrophys. Journ. **53**, 150, 1921.
4) I. S. Bowen, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 89, 1926.
5) E. Ekefors, ZS. f. Phys. **51**, 471, 1928.
6) A. H. Compton u. R. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598, 1925.
7) J. Barton Hoag, Astrophys. Journ. **66**, 225, 1927.
8) B. Edlén u. A. Ericson, Nature **124**, 688, 1929; **125**, 233, 1930.
9) E. Ekefors, Phys. ZS. **31**, 737, 1930.
10) B. Edlén, Nature **127**, 405, 1931.
11) R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Phys. Rev. **23**, 1, 1924.
12) R. J. Lang, Phil. Trans. (A) **224**, 371, 1924.
13) Handbuch der Astrophysik, Bd. III (Zweite Hälfte), 1930, S. 723 ff. und S. 822 ff.
14) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 447, 1930.
15) M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-rays, 1925, S. 41.
16) V. Schumann, Ann. d. Phys. **5**, 349, 1901; E. C. C. Baly, Spectroscopy, Bd. 2, S. 380 ff., 1927; Handb. d. Experimentalphys., Bd. 1, S. 434 ff., 1926.
17) G. A. Hemsalech, C. R. **122**, 285, 1899.
18) C. C. Schenk, Astrophys. Journ. **14**, 116, 1901.
19) R. C. Gibbs, Alice M. Vieweg u. C. W. Gartlein, Phys. Rev. **34**, 406, 1929.
20) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 1, S. 458, 1900.
21) A. Eagle, Astrophys. Journ. **31**, 136, 1910.
22) A. Ericson u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 662, 1930.
23) Standardlinien: Th. Lyman, The spectroscopy of the extreme ultra-violet, 1928, S. 133 ff.; J. M. McInnes u. J. C. Boyce, Wave lengths of the extreme ultra-violet lines from gas discharges, Princeton, 1930; A. Ericson u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 663, 1930; B. Edlén u. A. Ericson, C. R. **190**, 173, 1930; I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927; I. S. Bowen u. S. B. Ingram, Phys. Rev. **28**, 444, 1926; J. Söderqvist u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **69**, 356, 1931
24) J. J. Hopfield u. G. H. Dieke, Phys. Rev. **27**, 638, 1926.
25) I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 497, 1928.
26) H. N. Russell u. R. J. Lang, Astrophys. Journ. **61**, 13, 1927.
27) R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **33**, 157, 1929.

Zur Hyperfeinstruktur in den Spektren einiger Elemente.

Von **S. Frisch**, zur Zeit in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1931.)

Auf Grund der einfachen Struktur der Resonanzlinien von Sr II λ 4077,7; 4215,5, Ag I λ 3280,7; 3382,9 und Mo I λ 3902,9; 3864,1; 3798,3 wird auf den Wert $I = 0$ für die Kerne dieser Elemente geschlossen. An den Resonanzlinien von Cu I λ 3247,5; 3273,9 wird eine Hyperfeinstruktur beobachtet. Alle diese Resultate werden vom Standpunkt einer Systematik der Kerneigenschaften besprochen.

In einem kürzlich erschienenen Artikel des Verfassers[1]) über die Hyperfeinstrukturen von Ca II, Ba II und Tl I wurde betont, daß die Funkenspektren der Elemente in der zweiten Spalte des periodischen Systems für die Bestimmung der Kernmomente dieser Elemente besonders geeignet sind. Die in jenem Artikel mitgeteilten Messungen wurden jetzt durch die Beobachtungen an den Resonanzlinien von Sr II erweitert. Als Lichtquelle wurde wieder ein Entladungsrohr mit abgekühlter Hohlkathode nach Schüler[2]) benutzt und die Linien in vierter Ordnung des großen Gitters des Instituts photographiert.

Fig. 1.

Beide Sr II-Linien $5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{1/2}$ λ 4215,5 und $5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{3/2}$ λ 4077,7 erwiesen sich dabei als einfach. Fig. 1 gibt die mikrophotometrische Kurve für die Linie λ 4077,7 wieder. Die halbe Breite ist etwa $\delta\lambda = 0{,}03$ Å, $\delta\nu = 0{,}20\,\mathrm{cm}^{-1}$. Bei Rb, das dem Sr im periodischen System voraufgeht, haben Filippov und Gross[3]) eine Aufspaltung des $5\,^2S_{1/2}$-Terms in zwei Komponenten mit einem Frequenzabstand $\Delta\nu = 0{,}115\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet. Wäre für Sr $I \neq 0$ und das magnetische Moment von derselben Größe wie bei Rb, so möchte man eine Aufspaltung von der Größenordnung $\Delta\lambda \backsimeq 0{,}06$ Å erwarten, die leicht aufgelöst werden könnte. Bekanntlich hat Strontium zwei Isotopen Sr_{88} und Sr_{86}, wobei das Isotop Sr_{88} in über-

[1]) S. Frisch, ZS. f. Phys. **68**, 758, 1931.
[2]) H. Schüler, ebenda **59**, 149, 1930.
[3]) A. Filippov u. E. Gross, Die Naturwissensch. **17**, 121, 1929.

wiegender Menge anwesend ist. Es liegt also nahe, wenigstens dem Isotop Sr_{88} den Wert $I = 0$ zuzuschreiben.

In einer gemeinsamen Notiz von R. de L. Kronig und dem Verfasser[1]) wurde erwähnt, daß alle bis jetzt untersuchten Elemente mit gerader Atomnummer und geradem Atomgewicht (deren Kerne also aus einer geraden Anzahl Protonen und einer geraden Anzahl Elektronen bestehen) den Wert $I = 0$ haben. Diese Regel konnte auf Grund der experimentellen Daten bei den in Tabelle 1 angegebenen Elementen aufgestellt werden[2]). Die Resultate für Strontium bestätigen auch diese Regel. Weiter kann sie am Beispiel des Cd, Hg und Pb geprüft werden. Nach Schüler und Brück[3]) haben von den sechs Isotopen von Cd ($Z = 48$) vier mit geradem Atomgewicht 114, 112, 110, 116 den Wert $I = 0$. Nach Tolansky[4]) haben die Isotope von Hg ($Z = 80$) mit geradem Atomgewicht 220, 200, 198, 204 auch $I = 0$. Endlich wurde von Kopfermann[5]) mit Sicherheit gezeigt, daß von drei Bleiisotopen Pb_{206}, Pb_{207} und Pb_{208} ($Z = 82$) die mit geradem Atomgewicht 206 und 208 den Wert $I = 0$ haben. Außerdem wurden vom Verfasser die Grundlinien des Mo I $5\,s\,(4\,d)^5\,{}^7S_3 - {}^7P_j$ λ 3902,96; 3864,12; 3798,26 in vierter Ordnung des großen Gitters aufgenommen und erwiesen sich als einfach. Es scheint also, daß auch diesem aus einem Isotop bestehenden Element mit Atomnummer 42 und Atomgewicht 96 der Wert $I = 0$ zuzuschreiben ist. Auch die einfache Struktur der Linien des Eisens, das zwei Isotope mit $A = 56$ und 54 und $Z = 26$ hat, steht mit der oben erwähnten Regel in Einklang.

Außer Bogenlinien der Alkalien und Funkenlinien der Erdalkalien sind die Dublettlinien der Elemente Cu I, Ag I und Au I für eine Hyperfeinstrukturuntersuchung geeignet. Die Resonanzlinien von Ag I $5\,{}^2S_{1/2}$

Tabelle 1.

Element	Atomnummer	Atomgewicht	
He . . .	2	4	$I = 0$ aus Banden
C . . .	6	12	$I = 0$ „ „
O . . .	8	16	$I = 0$ „ „
S . . .	16	32	$I = 0$ „ „
Ca . . .	20	40	$I = 0$ aus einfacher Struktur der Ca II-Linien
Ba . . .	56	138	$I = 0$ „ „ „ „ Ba II-Linien

[1]) R. de L. Kronig u. S. Frisch, ebenda **19**, 444, 1931.

[2]) Es ist vielleicht noch zu betonen, daß die Kerne aller dieser Elemente außer Ba als nur aus α-Teilchen bestehend angesehen werden können.

[3]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929.

[4]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 559, 1931.

[5]) H. Kopfermann, Die Naturwissensch. **19**, 400, 1931.

$-5\,^2P_{1/2}$ λ 3382,9 und $5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{3/2}$ λ 3280,7 wurden in vierter Ordnung des Gitters photographiert. Dabei fehlte auch hier jede Andeutung einer

Fig. 2.

Fig. 3.

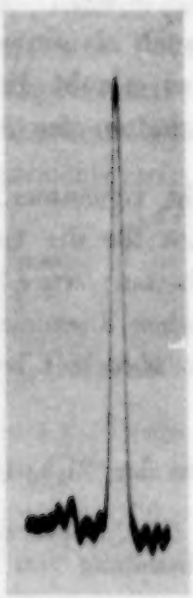


Fig. 4.

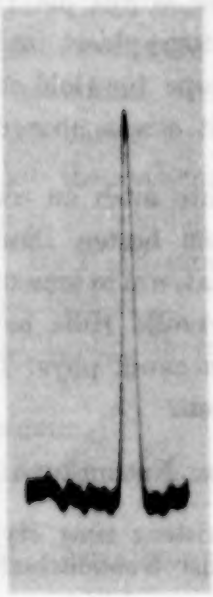


Fig. 5.

Hyperfeinstruktur. Da mit denselben experimentellen Mitteln an den Resonanzlinien von Cu I $4\,^2S_{1/2} - 4\,^2P_{1/2}$ λ 3273,9 und $4\,^2S_{1/2} - 4\,^2P_{3/2}$

λ 3247,5 eine Hyperfeinstruktur mühelos beobachtet werden konnte[1]), so scheint es, daß dem Ag-Kern sicher der Wert $I = 0$ zukommt. In Fig. 2 und 3 sind die mikrophotometrischen Kurven für die Cu I- und in Fig. 4 und 5 für die Ag I-Linien wiedergegeben. Die Cu-Linien sind doppelt mit den Abständen zwischen den Komponenten:

$$\Delta\lambda = 0{,}041\ \text{Å};\ \Delta\nu = 0{,}381\ \text{cm}^{-1} \text{ für die Linie } \lambda\ 3273{,}9,$$
$$\Delta\lambda = 0{,}037\ \text{Å};\ \Delta\nu = 0{,}352\ \text{cm}^{-1} \text{ für die Linie } \lambda\ 3247{,}5.$$

Für die beiden Linien ist die kurzwellige Komponente merklich schwächer, was auf einen nicht zu großen Wert von I für den Cu-Kern hindeutet.

Bekanntlich hat Silber zwei Isotope Ag_{107} und Ag_{109}, die etwa in gleicher Menge anwesend sind, so daß der Wert $I = 0$ für beide Isotopen zutrifft. Wie in der zitierten Notiz von R. de L. Kronig und dem Verfasser erwähnt wurde, widerspricht dies Resultat nicht nur der Regel, daß I ganzzahlig oder halbzahlig ist, je nachdem die Zahl aller Teilchen im Kern gerade oder ungerade ist, sondern auch der Regel, daß I ganzzahlig oder halbzahlig ist, je nachdem die Zahl der Protonen im Kern gerade oder ungerade ist. Es gelingt also für die Elemente, für deren Kerne die Zahl der Protonen oder Elektronen, oder beide ungerade sind vorläufig nicht, eine allgemein gültige Regel auszusprechen.

Schließlich wurde die Linie Au I $6\,^2S_{1/2} - 6\,^2P_{1/2}$ λ 2675,9 in vierter Ordnung photographiert und erwies sich auch als einfach. Da aber die Zahl der Isotope für Gold unbekannt ist, so erlaubt dies Resultat nicht, mit Sicherheit etwas über die Kerneigenschaften des Au auszusprechen.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Professor Coster meinen besten Dank auszusprechen für die Gelegenheit, die er mir gegeben hat, um in seinem Institut zu arbeiten; ferner Herrn Dr. Kronig für seine wertvolle Hilfe bei der theoretischen Diskussion der Resultate, endlich Herrn cand. phys. Takens für die Mitarbeit bei der Herstellung der Aufnahmen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

[1]) Die Existenz einer Hyperfeinstruktur im Cu-Spektrum war mir schon auf Grund einer freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn R. Ritschl bekannt.

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der A. E. G.

Anisotropie in magnetischen Werkstoffen.

Von **O. Dahl** und **J. Pfaffenberger** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1931.)

Anwendung der magnetischen Anisotropie zur Bestimmung von Faserstrukturen. Ergebnisse bei Eisen, Nickel und Eisen-Nickellegierungen.

Anisotropieerscheinungen in vielkristallinen metallischen Werkstücken sind in erster Linie auf Abweichungen des Gefügeaufbaues von der vollkommen regellosen Orientierung der Kristallite zurückzuführen. Als weitere banale Ursachen kommen hinzu: Störungen des Materialzusammenhaltes durch Einlagerungen, Einschlüsse, Risse u. dgl., sowie ungleichmäßige lokale Verteilung von äußeren oder inneren Spannungen.

Die erstgenannte Einordnung des Gefüges in eine mehr oder weniger streng innegehaltene Faserstruktur erfolgt bekanntlich durch besondere Wachstumsbedingungen in der erstarrenden Schmelze oder in dem elektrolytischen Niederschlag, vor allem aber durch den Verformungsvorgang und anscheinend auch durch die Rekristallisation. Es ist klar, daß besonders den Deformations- und Rekristallisationstexturen sowohl größte praktische als auch wissenschaftliche Bedeutung zukommt. Ihre Ausbildung steht in engem Zusammenhang mit der Mechanik des Verformungsvorganges. Die Kenntnis ihrer Ausbildung ist zur theoretischen Behandlung der Verfestigung und Rekristallisation unbedingt notwendig. Die Prüfung, ob und welche Faserstruktur sich ausbildet, läuft auf eine Bestimmung der Kristallitenorientierung in dem Werkstück hinaus.

Folgende Methoden sind bisher zur Ausführung dieser Bestimmung angewendet worden:

1. die röntgenographische Strukturbestimmung,
2. die Deutung von Ätzerscheinungen: Ätzfiguren und Bestimmung der Winkel maximalen Glanzes,
3. kristallgeometrische Auswertung von Druckfiguren und Gleitlinien auf den einzelnen Kristalliten,
4. Bestimmung und Deutung der durch Klangfiguren sichtbar gemachten elastischen Anisotropie,
5. Bestimmung und Deutung der durch dilatometrische Messungen festgestellten Anisotropie.

Bei den ersten drei Verfahren handelt es sich um differentiale Bestimmungsmethoden, die aus der Untersuchung der einzelnen Kristallite das Gesamtbild des Gefüges konstruieren. Für den stark verformten Zustand sowie bei sehr feinkristallinen Werkstücken, also für technisch sehr wichtige Fälle, ist nur die röntgenographische Methode mit Erfolg durchführbar.

Die beiden letzten Verfahren erfassen als integrale Methoden die Isotropieverhältnisse über einen größeren Bereich des Werkstückes, aus der gefundenen Anisotropie wird auf die strukturelle Anordnung der Kristallite geschlossen. Die unter 5. genannte Methode ist bei den regulären Metallen, und um diese handelt es sich in der Praxis fast ausschließlich, nicht anwendbar, da für sie keine Anisotropie der der Messung leicht zugänglichen physikalischen Eigenschaften vorliegt. Die vierte Methode hat den großen Vorzug, daß durch sie auch die oben an zweiter Stelle genannten Ursachen von Anisotropie (Spannungen, Risse u. dgl.) miterfaßt werden können. Dafür ist jedoch die Ausführung und Deutung so schwierig, daß von einer praktischen Laboratoriumsprüfung nicht die Rede sein kann.

Sämtliche Methoden besitzen den großen Nachteil, daß besondere Probenvorbereitung und zum Teil auch Materialzerstörung zur Durchführung notwendig ist.

Aus der Übersicht ergibt sich, daß trotz der bereits bekannten fünf Verfahren noch durchaus großes praktisches und wissenschaftliches Interesse nach einer einfachen Prüfmethode vorliegt, die für alle Verformungsgrade, also für jeden Feinheitsgrad des Gefüges sowohl schnelle qualitative Messungen als auch möglichst weitgehende quantitative Auswertung gestattet. Die Forderung nach Einfachheit und schneller Durchführung läßt dabei ein Verfahren aus der Gruppe der integralen Methoden wünschenswert erscheinen. Die Methode soll dabei auch auf sekundäre Ursachen der Anisotropie möglichst empfindlich ansprechen.

I. Es wurde schon oben erwähnt, daß die regulär kristallisierenden Metalle und Legierungen — und um diese handelt es sich auch fast ausschließlich bei den ferromagnetischen Werkstoffen — für die physikalischen Eigenschaften isotrop sind.

Eine Ausnahme hiervon machen, wie Weiss[1]) vor allem an Magnetit und später Honda an Eiseneinkristallen gezeigt haben, die magnetischen Eigenschaften. Diese sind stark richtungsabhängig, und zwar ergeben sich Vorzugsmagnetisierungen in den drei Hauptachsen [100], [101], [111].

[1]) P. Weiss, Journ. de phys. (3) **5**, 435, 1896.

Durch die magnetischen Konstanten dieser drei Richtungen ist das Verhalten des ganzen Kristalls bestimmt. Die Fig. 1 zeigt die Ergebnisse der Messungen von Webster[1]). Um eine bestimmte Magnetisierungsintensität, z. B. $I = 1400$, zu erreichen, ist in der

[100]-Richtung ein äußeres Feld von $H =$ etwa 10 Gauß
[110]- „ „ „ „ „ $H =$ „ 130 „
[111]- „ „ „ „ „ $H =$ „ 210 „

aufzuwenden. Die Magnetisierung erfolgt am leichtesten in der [100]-Richtung, in der [111]-Richtung erfordert sie das größte Außenfeld.

Die gleich starke Anisotropie zeigt sich in den Werten der Magnetostriktion und der Widerstandsänderungen im Magnetfeld. Die Kenntnis der Werte in den drei Kristallrichtungen beschreibt auch hier vollständig das Verhalten des gesamten Kristalls.

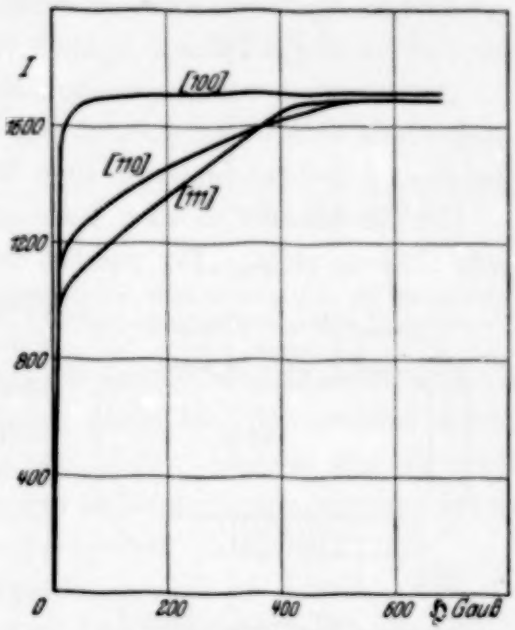


Fig. 1.
Magnetisierbarkeit des Eisen-Einkristalls in verschiedenen Achsrichtungen (nach W. L. Webster.)

Sieht man von sekundären Einflüssen ab, so müssen diese magnetischen Konstanten des Einkristalls auch das Verhalten des polykristallinen Materials bestimmen. Die Berechnung ist für den Polykristall mit natürlicher statistischer Verteilung der Kristallite, also für quasiisotropes Material von Akulov[2]) angegeben worden. Das angewendete Mittelungsgesetz gilt natürlich nur für diesen Fall.

Ist die ungeordnete Verteilung gestört, so ist die magnetische Isotropie gestört und die Berechnung, z. B. des Magnetisierungsverlaufs, ist nicht mehr möglich. Hier muß zunächst die Lage und zahlenmäßige Verteilung der Kristallelemente in den einzelnen Richtungen bestimmt werden. Erst auf Grund dieser Bestimmung ergibt sich das Mittelungsgesetz, nach dem die Magnetisierbarkeit in den einzelnen Richtungen zu errechnen ist.

---

[1]) W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 570, 1925.
[2]) N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **66**, 533, 1930.

Andererseits liegt es nahe, den umgekehrten Weg zu gehen und aus der magnetischen Anisotropie die Bestimmung der bevorzugten Kristallanordnung zu versuchen. Versuche in dieser Richtung sollen im folgenden beschrieben werden.

An sich könnte natürlich jedes magnetische Meßverfahren zur Durchführung herangezogen werden. Die gebräuchlichen magnetischen Methoden zur absoluten Bestimmung der Magnetisierungsintensität erfordern jedoch besondere Probeform oder kompendiöse Apparaturen. Sie eignen sich weniger zu einer schnellen Prüfung. Hier kommt es außerdem zunächst weniger auf die absolute Bestimmung der einzelnen Größen, als auf die Bestimmung ihrer relativen Verteilung in den einzelnen Richtungen an.

Dieser Vergleich ist bei Blech-, Platten-, Bänder-, also bei den technisch gebräuchlichsten Materialformen durch folgendes einfaches Arbeitsverfahren, das sich an ältere Untersuchungsmethoden anschließt, möglich.

Aus dem zu untersuchenden Material werden kreisrunde Scheiben ausgeschnitten bzw. ausgestanzt und gemäß der in Fig. 2, a, b gegebenen Anordnung drehbar im Felde eines Magnets angebracht.

Ist die Scheibe in allen Richtungen magnetisch gleichwertig, so ist jede Stellung stabil. Der parallel den magnetischen Kraftlinien liegende Eisenquerschnitt und Eisenweg ist stets der gleiche. Daher werden bei richtungsunabhängiger Permeabilität in jeder Lage die gleiche Anzahl Kraftlinien im Eisen gesammelt. Besitzt das Blech Richtungen ausgezeichneter Permeabilität, so wird sich die Scheibe bei konstant gehaltenem äußeren Feld so einstellen, daß diese Richtung parallel den Kraftlinien zu liegen kommt, also die höchstmögliche Kraftliniendichte erreicht wird.

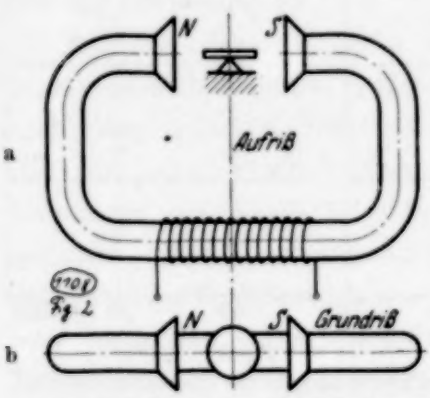


Fig. 2. Schema des Meßverfahrens.

Es läßt sich leicht zeigen, daß die Einstellung der Scheibe durch ein Drehmoment erzwungen wird, das durch folgende Beziehung gegeben ist:

$$M = v \cdot H \cdot I \sin \varphi.$$

Dies besagt, daß die Größe des Drehmoments M proportional dem Scheibenvolumen v, der wirksamen Feldstärke H und der Normalkomponente der Magnetisierungsintensität $I \sin \varphi$ (I = Magnetisierungsintensität der Volumeneinheit) ist. Das Vorzeichen des Moments ist dabei durch die jeweilige Laufrichtung der Kraftlinien bedingt. Wird die Scheibe über

einen gewissen Winkel herausgedreht, so erfolgt eine Ummagnetisierung und sie springt in eine neue stabile Lage. Es besteht also keine vollständige Analogie zur Magnetnadel im (schwachen, nicht zur Ummagnetisierung ausreichenden) Erdfeld.

Eine Faserstruktur, wie sie in Walzblechen gefunden wird, ist gekennzeichnet durch bevorzugte Einordnung einer bestimmten Kristallebene in die Walzebene und einer bestimmten Kristallrichtung in die Verformungsrichtung. Entsprechend der Symmetrie dieser Ebene muß sich die stabile Lage der Scheibe periodisch wiederholen. Auf Grund dieser Periodizität muß es also bereits möglich sein, zu entscheiden, welche Ebene

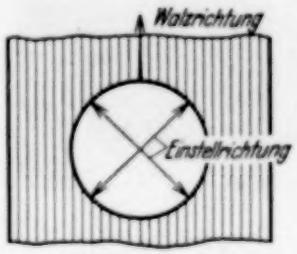


Fig. 3. Einstellungen bei hartgewalztem Eisen.

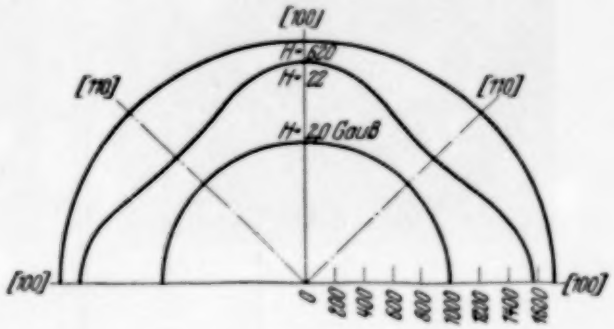


Fig. 4.
Verteilung der Magnetisierung in der Ebene (100) bei kleiner, mittlerer und großer Feldstärke.

parallel zur Walzebene liegt, wenn die magnetische Charakteristik des Einkristalls vorliegt. Diese Messungen sollen hier durchgeführt werden.

Darüber hinaus wird auch eine quantitative Aussage über die jeweils eingetretene Faserung möglich sein, wenn die Einstellkräfte gemessen werden. Hierauf soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

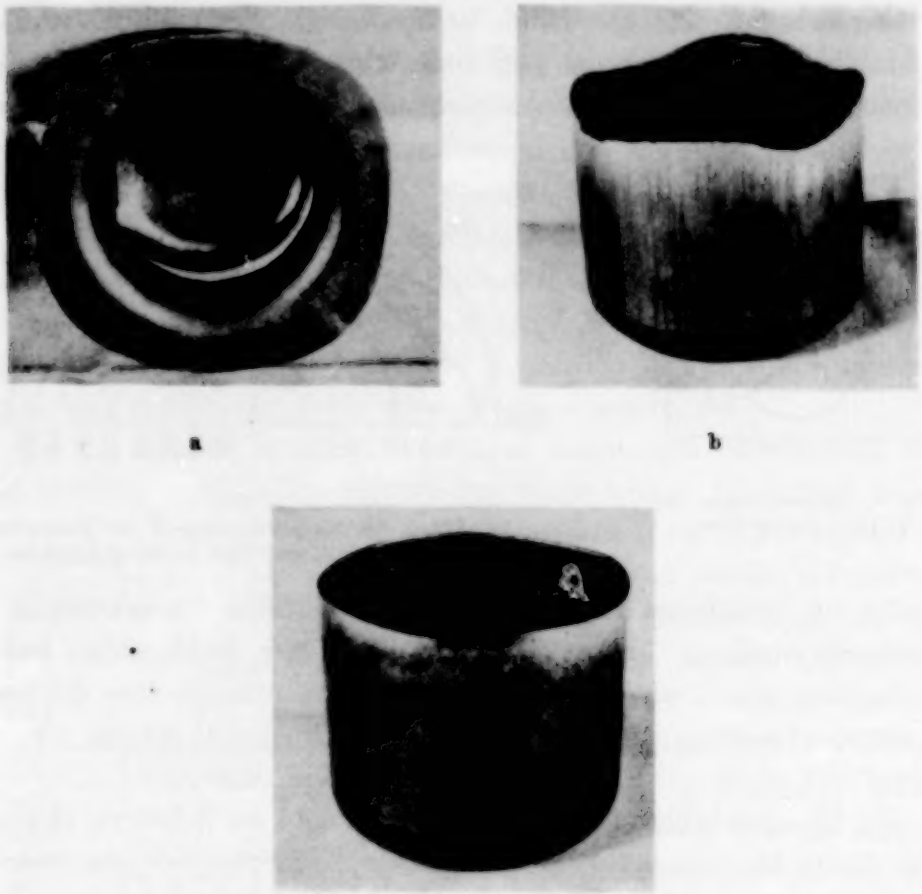
II. Die Durchführung der Versuche erfolgte an Scheiben von etwa 4 bis 10 cm Durchmesser. Der verwendete Elektromagnet gestattete die Anwendung eines äußeren Feldes von 0 bis 500 Gauß.

Die Untersuchung führte bei den einzelnen Materialien zu folgenden Ergebnissen.

a) Eisen. Die aus hartgewalztem Eisenblech (0,7% C, Kaltwalzgrad 90%) entnommenen Scheiben zeigen das in Fig. 3 skizzierte Verhalten: vier Einstellungen, stabile Einstellung nach jedesmaliger Drehung um 90^0.

Die einzelnen Einstellungen sind gleichwertig, die Einstellrichtung liegt unter 45^0 zur Walzrichtung, die durch diese Einstellung angegebene Intensitätsverteilung stimmt mit der in Fig. 4 aufgetragenen Intensitätsverteilung in der (100)-Ebene des Eiseneinkristalls überein. Mithin liegt

eine Würfelebene bevorzugt in der Walzebene und eine Würfeldiagonale in der Walzrichtung. Dieser Befund steht mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung in Einklang. Durch Glühung bei 800 bis 1100° wird nur eine geringe Schwächung der Einstellung erreicht. Die Faserstruktur bleibt also auch bei der Rekristallisation und auch bei der Umkristallisation praktisch vollkommen erhalten. Glocker[1]) gibt als Rekristallisations-



a b c

Fig. 5. Zipfelbildung beim Tiefziehen.

lage für unlegiertes Eisen in Übereinstimmung hiermit ebenfalls die (100)-Ebene, jedoch die [350]-Richtung parallel der Walzrichtung an. Diese Drehung der Kristallite konnte hier nicht beobachtet werden.

Handelsübliches und im Betriebe verwendetes Tiefziehblech ergab die gleiche Einstellung. Die Glühung bei 900 bis 1000° führte bei diesem Blech zum Verschwinden der Einstellung. Die regellose Verteilung war

[1]) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin, Julius Springer, 1927. S. 328.

demnach eingetreten. Damit in Übereinstimmung steht das Verhalten des betreffenden Materials im Betriebe. Das angelieferte Blech mit Faserstruktur zeigt beim Tiefziehen die bekannte unerwünschte Zipfelbildung. Entsprechend der Würfelebene als Faserebene treten vier um je 90° verlagerte Zipfel auf, die Zipfel bilden sich unter 45° zur Walzrichtung also gemäß der magnetischen Aussagen in der [100]-Richtung. Da beim Eisen die Rhombendodekaederebene als Gleitfläche fungiert, ist dieses Verhalten zu erwarten.

In weiterer Übereinstimmung mit der magnetischen Prüfung tritt bei dem geglühten Blech keine Zipfelbildung mehr auf. Die lästige Rund-

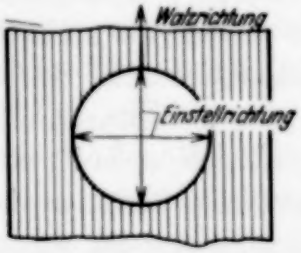


Fig. 6.
Einstellungen bei hartgewalztem Nickel.

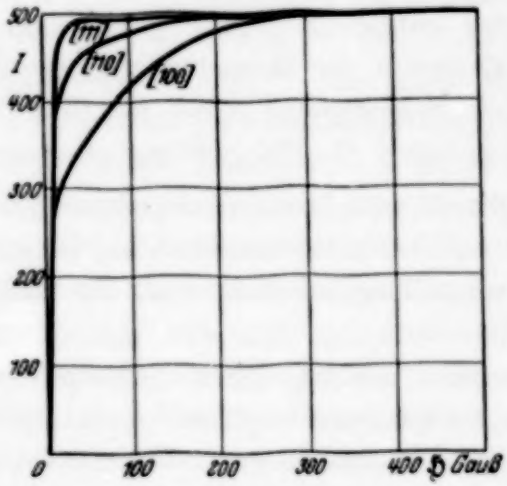


Fig. 7.
Magnetisierbarkeit des Nickel-Einkristalls in verschiedenen Achsrichtungen (nach W. L. Webster.)

bearbeitung wird hier weitgehend erspart. Die Fig. 5 veranschaulicht die gefundenen Ergebnisse und zeigt gleichzeitig den Wert eines derartigen Prüfverfahrens. Die beiden ersten Stücke stammen aus dem anisotropen Material. Bei dem halbgezogenen Becher (*a*) ist das Reststück der in den Faltenhalter gebrachten kreisrunden Ausgangsscheibe zu einer quadratischen Form verzerrt. Die Ecken des Quadrates, die die Richtungen bevorzugten plastischen Fließens angeben, liegen an den gleichen Stellen, an denen bei dem fertiggezogenen Becher (*b*) die Zipfel auftreten. Bei dem isotropen Material ist weder die quadratische Verzerrung, noch die Zipfelbildung merklich vorhanden (*c*).

b) Nickel. Geprüft wurde technisches Nickelblech, das nach der Glühbehandlung bei 850° eine Dickenverminderung durch Kaltwalzen um 85% erfahren hatte.

Das Verhalten der aus diesem Blech ausgestanzten Scheiben ist in Fig. 6 skizziert. Die Zahl der Einstellungen beträgt 4, die Periodizität 90°, die Lage zur Walzrichtung ist parallel und senkrecht, die Einstellkräfte und Einstellwinkelbereiche sind gleichwertig. Die magnetischen Grundlagen für die Folgerung der Faserstruktur sind folgende (Fig. 7): Die Richtung der leichtesten Magnetisierbarkeit ist beim Nickel die [111]-Richtung, die Richtung mittlerer Magnetisierbarkeit die [101]- und die schwerster Magnetisierbarkeit die [100]-Richtung. Die Periodizität der Einstellung (vier Einstellungen, Zwischenwinkel 90°) schließt als Faserebene die Ebene, in der die [111]-Richtung auftritt, also die (111)- und (101)-Ebene aus. Es kommt nur die Würfelebene in Frage; die Einstellrichtung entspricht der [101]-Richtung, da dieser in der (100)-Ebene das Maximum der Magnetisierungsintensität zukommt. Hiernach wäre also die Faserstruktur durch die (100)-Ebene als Walzebene, durch die [101]-Richtung als Walzrichtung gekennzeichnet.

Die Rekristallisationstemperatur des verwendeten Nickelbleches betrug, wie durch Härtebestimmung festgestellt wurde, 560 bis 600°. Die Glühbehandlung bei 600° ergab eine außerordentlich starke Schwächung des Einstelleffektes, ohne seine Lage zu verändern. Dies mag zum Teil auf Änderungen der magnetischen Charakteristik, die durch die Entfestigung bedingt sind, zurückzuführen sein. Die eingetretene Änderung ist aber im Vergleich zum Eisen so viel stärker, daß auch auf eine weitgehende Desorientierung der Walzstruktur geschlossen werden kann. Dem hier verwendeten Nickel wäre demnach keine ausgezeichnete Rekristallisationslage zuzuschreiben. Nur ein geringer Bruchteil der in dem Walzblech ausgerichteten Kristalle behält ihre Lage bei. Eine Erhöhung der Glühtemperatur bis zu 1100° ergab keine Änderung im Verhalten des Bleches. Die bei dem angewendeten Walzgrade durch einfache Glühbehandlung erreichbare Zerstörung der Faserstruktur scheint damit eingetreten zu sein.

Das Ergebnis ist einigermaßen überraschend. Nickel kristallisiert kubischflächenzentriert, demnach wäre als Deformationsstruktur nach dem Walzen die gleiche Anordnung wie bei Kupfer zu erwarten. Glocker[1]) gibt für Kupfer folgende Lagen an:

I. (110) parallel der Walzebene, [112] parallel der Walzrichtung;
II. (100) parallel der Walzebene, [100] parallel der Walzrichtung.

---

[1]) R. Glocker, l. c.

Die Lage I soll stark überwiegen. v. Göler und Sachs[1]), von denen Röntgenuntersuchungen an Nickel vorliegen, bestätigen diese Annahme insofern, als die Verformungstextur des Nickels mit der des Kupfers übereinstimmt. Die Auswertung ihrer Versuche führt jedoch zu einer größeren Lagenmannigfaltigkeit, als daß sie durch die einfache Lagenbezeichnung Glockers wiedergegeben werden kann. Die Rekristallisationslage stimmt soweit, wie hier beim Nickel überhaupt noch von einer Faserstruktur gesprochen werden kann, bezüglich der Faserebene (100), jedoch nicht der Faserrichtung überein. Es muß weiteren Paralleluntersuchungen mittels röntgenographischer und magnetischer Analysen überlassen bleiben, wieweit hier wirkliche Widersprüche vorliegen oder wieweit sie durch Materialunterschiede, anderen Walzgrad usw. bedingt sind.

c) Eisen-Nickellegierungen (50% Fe—50% Ni). Die Eisen-Nickellegierungen von etwa 30 bis 100% Ni bestehen über den Temperaturbereich von 0° bis zum Schmelzpunkt aus homogenen Mischkristallen, die als feste Lösungen des Eisens im Nickel aufzufassen sind. Der Legierung kommt also der Gittertypus des Nickels, das flächenzentrierte kubische Gitter zu. Es ist also von vornherein auch hier als Faserebene die 110-Ebene zu erwarten. Dies trifft auch zu.

Hartgewalztes Blech dieser Legierung (85% Dickenverminderung) zeigt eine zweimalige Einstellung bei jedesmaliger Drehung um 180° (Fig. 8). Die Einstellrichtung läuft der Walzrichtung parallel. Eine sichere Identifizierung der Faserebene ist aus diesen Angaben nicht möglich, da die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der Kristallrichtung für diese Legierungen noch nicht bestimmt ist. Die drei Richtungen [100], [110], [111] sind natürlich auch hier als die das Material charakterisierenden Vorzugsrichtungen der Magnetisierung anzusehen. Die zweimalige Einstellung verlangt dann eine zweizählige Symmetrie der Walzebene. Diese ist erfüllt für die Rhombendodekaederebene. Die Richtung der leichtesten Magnetisierbarkeit, die hier gleichzeitig als Faserrichtung fungiert, kann dann die [100]- oder die [110]-Richtung sein. Die Reihenfolge der Magnetisierbarkeit in den einzelnen Richtungen wäre so anzunehmen, wie sie das folgende qualitative Schema zeigt: Für $H = \text{const}$

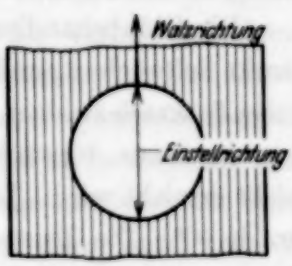


Fig. 8.
Einstellungen bei hartgewalztem Nicalloy (50 Ni : 50 Fe).

[1]) v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **56**, 483, 1929.

gilt, wenn der Deutlichkeit halber die Indizes statt der Größen selbst gesetzt werden; bei

1. Fe $[100] > [110] > [111]$,
2. 50% Fe a) $[100] > [111] \gtrless [110]$
   50% Ni b) $[110] > [111] \gtrless [100]$,
3. Ni $[111] > [110] > [100]$.

Die unter 2 a) und 2 b) angegebene Reihenfolge zeichnet sich dadurch aus, daß der Magnetisierung in der [111]-Richtung eine Mittelstellung zukommt. Diese Ordnung wird verlangt, da sonst neben der Haupteinstellung eine schwächere Nebeneinstellung nach Überschreiten des Minimalwertes der Magnetisierung in der [111]-Richtung auftreten müßte. Diese wird aber nicht beobachtet. Die angegebene Reihenfolge ist ohne weiteres möglich, da innerhalb der Eisen-Nickelreihe ein Wechsel vom Eisentypus zum Nickeltypus eintreten muß. Ob das Schema 2a) oder 2b) zutrifft, ob also die [100]-Richtung oder die [110]-Richtung Faserrichtung ist, kann nicht entschieden werden.

Die Schlußfolgerung, daß die Rhombendodekaederebene Faserebene ist, wird durch das Verhalten von Einkristallscheiben bestätigt. Die polierte und geätzte Scheibenebene zeigt bei Umdrehung um 180° in schräg auffallendem Licht eine zweimalige Reflexion, war also als Rhombendodekaederebene anzusprechen. Im Magnetfelde erfolgte, ebenso wie bei dem Walzblech, zweimalige Einstellung.

Die Glühbehandlung des Walzbleches ($^1/_2$ Stunde, 900°) bewirkte eine starke Schwächung und Änderung des Einstelleffektes. Die Kornneubildung führt demnach zu einer Aufhebung der Walzstruktur. Bei der Umorientierung ist eine neue Kristallage bevorzugt, so daß vollständige Regellosigkeit nicht erreicht wird. Die Scheibe zeigt viermalige Einstellung bei Drehung um je 90°. Die Einstellrichtung ist um 45° zur Walzrichtung verschoben. Die neue Lage ist demnach ebenso wie beim Eisen als (100)-Ebene (Fig. 3) anzusprechen.

Die beschriebene Bestimmungsmethode ist an eine Richtungsabhängigkeit der Magnetisierungsintensität gebunden. Wie nun die in den Fig. 1 und 4 dargestellten Verhältnisse zeigen, ist diese mit einer bestimmten Höhe des äußeren Feldes verknüpft. Für die gewalzten Bleche ist natürlich dieser Bereich infolge der mechanischen und der damit verbundenen magnetischen Härtung zu höheren Feldern als beim Einkristall verschoben. Prinzipiell könnte man noch das Bedenken haben, daß auch das Größenverhältnis, z. B. $(I_{100}/I_{111})_{H = \text{const}}$, verändert ist und so eine falsche

Einstellung vorgetäuscht wurde. Dieser Einwand ist aber nicht berechtigt. Wird nämlich der Versuch mit kleiner Feldstärke gemacht, so erhält man keine bevorzugte Einstellrichtung, vielmehr läßt sich die Scheibe wie quasiisotropes Material in jede Lage bringen. Es gibt also auch beim verformten und verfestigten Material einen kritischen Anisotropiepunkt. Das Größenverhältnis der Magnetisierungen ist innerhalb dieses Bereichs nicht geändert worden. Man kann daraus schließen, daß auch oberhalb des Anisotropiepunktes keine Änderung auftritt.

III. Eingangs sind neben der gerichteten Kristallitenanordnung weitere Ursachen eines richtungsabhängigen Verhaltens der metallischen Werkstoffe genannt worden. Diese sind natürlich ebenfalls von Einfluß auf das magnetische Verhalten. Ihre Einwirkung auf Richtung und Größe ist jedoch teilweise z. B. bei inneren Spannungen von vornherein schwer zu übersehen. In einfacher Weise kann der Einfluß einer äußeren gerichteten Spannung gezeigt werden.

Scheiben aus geglühtem Nickel- und Eisenblech wurden durch Anbringen von zwei Querleisten mit verstellbaren und durch die Scheibe durchgeführten Verbindungsstücken radial unter Zugspannung gesetzt und hierauf in das Magnetfeld gebracht. Die Scheiben verhalten sich anisotrop.

Beim Nickel erfolgt die Einstellung der beanspruchten Faser senkrecht zum Magnetfeld. Die Permeabilität bei gegebener Feldstärke wird entsprechend der bei der Magnetisierung auftretenden Kontraktion (negative Magnetostriktion) erniedrigt. Beim Eisen liegen die Verhältnisse komplizierter. Die Magnetostriktion wechselt ihr Vorzeichen. Die Unterschiede in der Permeabilität bei verspanntem und unverspanntem Material sind relativ klein, so daß keine sicheren Einstellungen zu beobachten sind.

Der Versuch eignet sich in der angestellten Weise zunächst nur dazu, den Einfluß äußerer Spannungen zu demonstrieren. Man kann aber die Anordnung auch so wählen, daß nicht der Werkstoff, sondern der Magnet drehbar über dem Werkstoff angebracht ist. Auch in diesem Falle wird die Anisotropie durch Einstellung des Magnets sichtbar gemacht. Versuche haben gezeigt, daß das Kraftfeld eines permanenten Magneten geeigneter Form und Zusammensetzung vollkommen ausreicht, um mit genügender Genauigkeit Einstellrichtungen zu bestimmen. Bei dieser Anordnung wird die Strukturbestimmung durch einfaches Aufsetzen auf eine Blechtafel, die Bestimmung von äußeren Spannungen, die beim Einbau verursacht sein mögen, durch Ansetzen des Magnets an eine Blechwand des betreffenden Konstruktionsteiles möglich.

IV. Die vorstehend beschriebenen Versuche konnten bereits weitgehende Aussagen über den Aufbau der geprüften Materialien geben. Immerhin sind die Aussagen noch weitgehend auf qualitative Angaben beschränkt. Weitere Untersuchungen in der angedeuteten Richtung: Bestimmung der Einstellkraft und des Einstellwinkels bei bekannten äußeren und inneren Feldern, Heranziehen von röntgenographischen und exakten magnetischen Bestimmungsmethoden werden Aufschluß geben müssen, wieweit quantitative Aussagen möglich sind. Die Einfachheit des Verfahrens gestattet es sodann, die Untersuchungen auf steigende Verformungsgrade und Glühtemperaturen, verschiedenen Reinheitsgehalt usw. auszudehnen. An Empfindlichkeit scheint darin das Verfahren alle bisher bekannten zu übertreffen; dies ist verständlich, da auch die kleinste Abweichung aus der ungeordneten Lage bereits eine richtungsabhängige Magnetisierbarkeit bedingt. Die Untersuchungen zeigen ferner eindeutig, daß auch bei magnetischen Werkstoffen der Praxis stets mit Faserstruktur zu rechnen ist. Die Verfolgung dieser Fragen ist somit nicht nur für Konstruktionsmaterialien, sondern auch für die magnetisch aktiven Apparateteile von Bedeutung. Die Kenntnis und die willkürliche Erzeugung von Faserstruktur läßt die Wahl der jeweils günstigen Probenform und größtmöglichen Ausnutzung des Materials zu, da sich sowohl ausgezeichnete Richtungen als auch Flächen bester Magnetisierbarkeit ergeben. Z. B. besitzt die (100)-Ebene des Eisens eine leichtere Magnetisierbarkeit, da in ihr die Richtung der schwersten Magnetisierung fehlt, als die übrigen Ebenen.

Darüber hinaus beanspruchen exakte magnetische Untersuchungen an Werkstücken mit vollkommener Faserstruktur größtes Interesse. Sie werden Aufschluß geben können, wieweit durch einfache Unterteilung (Polykristallinität), wieweit durch geordnete Verteilung der Kristallite, wieweit durch Verfestigung die magnetische Charakteristik eines Werkstoffes beeinflußt ist[1]).

Das vorliegende Verfahren baut sich auf der Verschiedenheit der Magnetisierung in den Kristallachsen für konstantes äußeres Feld auf. Man kann aber auch so vorgehen, daß man eine von der Magnetisierungsintensität I abhängige Größe als Bestimmungsgröße heranzieht. Man hätte dann für konstant gehaltene Magnetisierung I etwa die Größe der Magnetostriktion bzw. des elektrischen Widerstandes zu bestimmen und in Beziehung zu den für homogenes Material gültigen Werten zu setzen.

[1]) Demnächst in dieser Zeitschrift.

Im Gegensatz zu dem durchgeführten Verfahren handelt es sich hierbei um absolute Messungen.

Die Anwendung der Messungen würde zu umständlichen Verfahren führen, da nicht eine einzige Messung genügt, sondern die Ausmessung in den einzelnen Richtungen notwendig wäre. Aus diesem Grunde ist naturgemäß auch die Texturbestimmung eines Drahtes nicht möglich.

Auch hier wäre wieder die Voraussetzung für diese Bestimmungen, daß die Magnetostriktion usw. in den einzelnen Richtungen unabhängig von der bei der Ausrichtung auftretenden Kristallhärtung ist oder wenigstens gleiche prozentuale Änderungen erfährt. Diese Voraussetzung scheint allerdings erfüllt zu sein[1]).

Zusammenfassung. Die magnetische Anisotropie der regulär kristallisierenden Metalle ermöglicht die Feststellung von Verformungs- und Rekristallisationstexturen.

Faserebene und Faserrichtung ergeben sich aus der Einstellung einer im Magnetfeld drehbar angeordneten Blechscheibe bzw. aus der Einstellung eines über dem Blech oder Band drehbar angeordneten Magneten.

Das Verfahren wird an Blechen und Eisen, Nickel und einer Eisen-Nickel-Legierung erprobt. Die Aussagen der Prüfung werden zu dem technologischen Verhalten der Bleche beim Tiefziehen in Verbindung gesetzt.

Das Verfahren gestattet die Feststellung weiterer gerichteter Einflüsse auf das Material z. B. äußerer Spannungen.

Die weitere Ausbildung des Verfahrens wird erörtert. Ferner werden die Nutzanwendungen, die sich aus der Faserstruktur in den magnetisch aktiven Materialien ergeben, und die Fruchtbarmachung durch notwendige weitere Untersuchungen besprochen.

[1]) N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **64**, 824 ff., 1930.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Konstanz der Dielektrizitätskonstanten bei extrem hohen Feldstärken.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1931.)

Es ist anzunehmen, daß der Zusammenhang zwischen Elektronenverschiebung im Innern von Dielektriken und Feldstärke nicht bis zum Durchschlag linear bleibt, d. h. daß sich die Dielektrizitätskonstante vor dem Durchschlag ändert. Nun ist es möglich, in den bei der elektrolytischen Ventilwirkung gebildeten Oxydschichten extrem hohe Feldstärken zu erreichen und bei ihnen die Kapazität genau zu messen. Derartige Messungen wurden an einer Anzahl derartiger Oxydschichten in Abhängigkeit von der Feldstärke ausgeführt, um zu sehen, ob bei diesen extremen Feldstärken bis zu 12 Millionen Volt/cm sich die Dielektrizitätskonstante bereits merklich ändert. Die Versuche ergaben, daß bei Schichten aus Al_2O_3, Sb_2O_4, Bi_2O_3 und ZrO_2 die Dielektrizitätskonstante von der Feldstärke bis zu den erreichbaren Feldstärken unabhängig ist. Dagegen ergab sich bei Ta_2O_5 zwischen maximaler Feldstärke von 12 Millionen Volt/cm und geringer Feldstärke eine Kapazitätsänderung von rund 10%, während bei WO_3 die Kapazität sogar auf das 2,6fache steigt, wenn die Feldstärke von maximalen auf geringe Werte verringert wird. Oszillographenaufnahmen mit pulsierendem Gleichstrom ergeben die diesen großen Kapazitätsänderungen entsprechenden Kurvenverzerrungen. Dagegen deutet das optische Verhalten der Schichten nicht auf eine Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Feldstärke. Infolgedessen kann die Annahme, daß sich ε in Abhängigkeit von der Feldstärke bei Ta_2O_5 etwas, bei WO_3 sehr stark ändert, nur unter Vorbehalt gemacht werden.

Die Unabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante fester Körper, in denen sich keine drehbaren Dipole befinden, von der Feldstärke bedeutet, daß die Verschiebung der elastisch gebundenen Ladungen im Dielektrikum der wirkenden Kraft, eben der Feldstärke, streng proportional ist. Diese Proportionalität muß einmal ein Ende nehmen. Denn bei einer bestimmten Feldstärke, die beispielsweise von Rogowski[1]) für Steinsalz zu etwa 100 Megavolt/cm berechnet worden ist, wird die Lage der Ladungen, als welche in diesem Falle die Ionen angesehen werden, labil, das Dielektrikum verwandelt sich in einen Leiter. Es ist anzunehmen, daß schon lange vorher die Proportionalität zwischen Feldstärke und Verschiebung, also die Unabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Feldstärke verschwindet. Rogowski gibt den in Fig. 1[1]) wiedergegebenen schematischen Zusammen-

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **18**, 123, 1927.

hang zwischen Kraft und Verschiebung der beiden Gitter (Na^+-Gitter und Cl^--Gitter) des Steinsalzes. Danach hört die Proportionalität schon frühzeitig auf. Und zwar nimmt die Feldstärke schneller zu als die Verschiebung. Das heißt, die Dielektrizitätskonstante nimmt mit zunehmender Feldstärke ab.

In Wirklichkeit ist es bisher, von einer sehr interessanten Untersuchungsreihe von Joffé und seinen Mitarbeitern[1]) abgesehen, nicht im entferntesten gelungen, so hohe Feldstärken, wie Rogowski sie berechnete, zu erreichen. Man ist nicht einmal auf 1 Megavolt/cm gekommen. Bei exakten Messungen der Dielektrizitätskonstante mußte man aus naheliegenden Gründen noch beträchtlich unter dieser Grenze bleiben. Joffé gelang es, äußerst dünne Schichten aus Glas und anderen Isoliermaterialien herzustellen, wobei er auf extrem große dielektrische Festigkeiten stieß. Er stellte vor längerer Zeit Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante in Aussicht. Sie sind unseres Wissens bisher noch nicht erschienen.

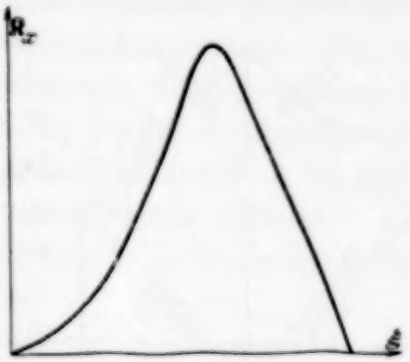


Fig. 1.

Rogowski zeigte, daß die so außerordentlich viel kleinere dielektrische Festigkeit der wirklichen Steinsalzkristalle die gleichen Ursachen hat, wie die gegenüber der berechneten außerordentlich kleine mechanische Festigkeit der Kristalle und durch die sogenannten Lockerstellen hervorgerufen wird.

Die neuen von uns durchgeführten Untersuchungen der elektrolytischen Ventilwirkung haben nun gezeigt, daß hier dielektrische Schichten von außerordentlich großer dielektrischer Festigkeit vorliegen. Ein Grund für diese extreme dielektrische Festigkeit ist vielleicht der, daß die Schichten entstehen, während die volle extrem hohe Feldstärke an ihnen liegt, so daß die Bildung von Lockerstellen unmöglich ist. In diesen Schichten lassen sich Feldstärken von 13 Megavolt/cm erreichen und bei diesen Feldstärken läßt sich die Kapazität und damit die Dielektrizitätskonstante bequem und genau messen. Vor allen anderen dielektrischen Materialien haben diese Schichten ganz ungewöhnliche Vorzüge. Erstens läßt sich ihre Dicke auf jeden gewünschten Wert unterhalb eines kritischen Maximalwertes mit großer Genauigkeit einstellen. Zweitens werden die Schichten

[1]) A. Joffé, J. Kurchatoff u. K. Sinelnikoff, Publ. Massachusets Inst. of Techn. **62**, Nr. 117, 1927; Phys. ZS. **28**, Nr. 24, 1927.

bei Überschreitung ihrer dielektrischen Festigkeit nicht durchschlagen, sondern beginnen stattdessen vollkommen gleichmäßig zu wachsen. Infolgedessen läßt sich der ganze Mechanismus des Übergangs eines festen Körpers von einem Isolator vom spezifischen Widerstand von der Größenordnung 10^{12} Ohm/cm in einen Leiter bei Steigerung der Feldstärke genau messend verfolgen.

Drittens bestehen die Schichten aus chemisch einfachen, scharf definierten Verbindungen, und zwar Oxyden der Ventilmetalle. Viertens führt jeder Ionenstrom durch die Schichten zu einer Zunahme der Schichtdicke, während der Elektronenstrom die Schicht nicht verändert. Da nun die Schichtdicke jederzeit genau bestimmt werden kann, läßt sich aus gleichzeitiger Messung des Schichtwachstums und der Stromstärke angeben, welcher Bruchteil des Stromes Elektronenstrom und welcher Ionenstrom ist.

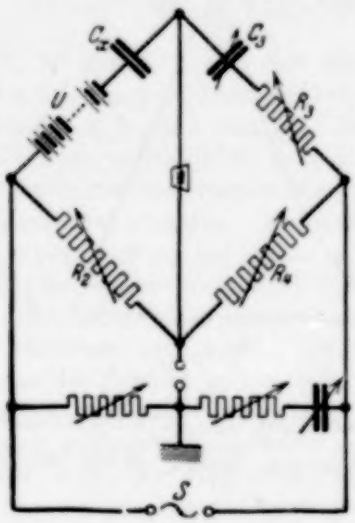


Fig. 2.

Diese Schichten werden zur Untersuchung der Frage der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Feldstärke bei extrem großen Feldstärken benutzt. Da sie die Eigenschaft der Ventilwirkung zeigen, mußten die Kapazitätsmessungen, um Störungen durch die Ventilwirkung zu vermeiden, bei pulsierender Gleichspannung vorgenommen werden, wobei die Spannung nie unter den Wert Null sinken durfte.

Zur Messung der elektrostatischen Kapazität der Schicht in Abhängigkeit von der Feldstärke sind zwei Verfahren denkbar. Das erste besteht darin, daß man entweder die Meßspannung zwischen den zu untersuchenden Grenzen pulsieren läßt und diese pulsierende Meßspannung von kleinen Werten bis zur vollen Spannung der beginnenden Durchlässigkeit variiert, indem man durch eine überlagerte Gleichspannung dafür sorgt, daß die Pulsationen stets bis nahe an Null hinabreichen. Man erhält dann die mittlere Kapazität und mittlere Dielektrizitätskonstante zwischen den benutzten Spannungsgrenzen. Oszillographiert man den Kapazitätsstrom bei reiner Sinusform der Meßspannung, so erhält man aus der Stromkurve unmittelbar die Abhängigkeit der Kapazität von der Spannung.

Bei dem zweiten Verfahren liegt die Schicht an derjenigen konstanten Gleichspannung, bei der die Dielektrizitätskonstante bestimmt werden soll, und zur Kapazitätsmessung wird dieser konstanten Gleichspannung

eine ihr gegenüber geringfügige Wechselspannung überlagert. Man erhält so die zu der benutzten Gleichspannung und Feldstärke gehörige, sozusagen differentielle Kapazität und Dielektrizitätskonstante. Beide Verfahren wurden angewandt.

Für das zweite Verfahren der Bestimmung der differentiellen Dielektrizitätskonstante wurde eine Ventilanode bis zu der gewünschten Spannung bei 0° C so lange formiert, bis der von der Anode aufgenommene Strom so gering geworden ist, daß eine exakte Kapazitätsmessung möglich war. Dann wurde die Zelle mit der Anode in folgende Schaltung gebracht (Fig. 2).

C_x ist die zu messende Kapazität der Ventilanode, U die zu variierende Gleichspannung, an der die Ventilzelle liegt, C_3 ein Glimmerkondensator als Vergleichskapazität, R_2 und R_4 winkelfreie Widerstände. Der Vorwiderstand R_3 dient zur Kompensation der dielektrischen Verluste in der zu messenden Kapazität. Der Röhrensummer S liefert eine Wechselspannung

Tabelle 1.

Gleichspannung während der Messung	C_3	C_x	Verlustwinkel	Feldstärke	Δs
Volt	μF	μF/cm²	Grad	Megavolt/cm	%
		I. Al_2O_3. $\varepsilon = 12{,}3$.			
		a) Formiert bis 30,9 Volt. $\delta = 52{,}6$ mμ.			
2,05	0,9	0,2016	8,77	0,39	0,4
10,5	0,9	0,2000	8,59	1,96	— 0,4
20,5	0,9	0,1992	8,59	3,90	— 0,8
28,9	0,9	0,2013	8,93	5,49	0,25
		b) Formiert bis 62,0 Volt. $\delta = 105{,}6$ mμ.			
2,05	0,4	0,1012	5,04	0,19	0,29
20,5	0,4	0,1004	4,99	1,94	— 0,49
41,0	0,4	0,0996	4,97	3,88	— 1,28
59,9	0,4	0,1016	5,40	5,86	0,69
		c) Formiert bis 93,0 Volt. $\delta = 158{,}5$ mμ.			
2,05	0,4	0,0665	3,51	0,13	0,0
20,5	0,4	0,0659	3,46	1,29	— 0,88
41,0	0,4	0,0653	3,41	2,59	— 1,8
62,0	0,4	0,0650	3,41	3,91	— 2,25
82,9	0,4	0,0658	3,57	5,23	— 1,05
91,0	0,4	0,0666	3,85	5,74	0,15
		d) Formiert bis 123,9 Volt. $\delta = 211{,}1$ mμ.			
2,05	0,2	0,0511	3,0	0,097	0,0
20,5	0,2	0,0507	2,89	0,97	— 0,78
41,0	0,2	0,0505	2,85	1,94	— 1,17
62,0	0,2	0,0500	2,85	2,94	— 2,15
82,9	0,2	0,0498	2,85	3,93	— 2,54
103,4	0,2	0,0502	2,97	4,89	— 1,76
123,0	0,2	0,0512	3,31	5,78	0,19

Gleichspannung während der Messung Volt	C_s μF	C_x $\mu F/cm^2$	Verlustwinkel Grad	Feldstärke Megavolt/cm	$\Delta\varepsilon$ %
		II. Bi_2O_3. $\varepsilon = 18{,}1$.			
		a) Formiert bis 20,0 Volt. $\delta = 92{,}5\ m\mu$.			
1,62	0,7	0,1837	4,0	0,17	— 0,75
9,77	0,7	0,1798	4,0	1,06	— 2,86
17,72	0,7	0,1792	4,2	1,91	— 3,18
		b) Formiert bis 30,4 Volt. $\delta = 139{,}3\ m\mu$.			
1,62	0,4	0,1143	3,3	0,12	0,17
9,77	0,4	0,1140	3,3	0,70	— 0,08
20,02	0,4	0,1138	3,4	1,45	— 0,26
28,42	0,4	0,1147	3,60	2,04	0,53
		c) Formiert bis 41,0 Volt. $\delta = 187{,}8\ m\mu$.			
2,2	0,4	0,079	1,1	0,12	— 0,25
10,5	0,4	0,0785	1,0	0,56	— 0,88
20,9	0,4	0,0779	1,0	1,11	— 1,64
31,0	0,4	0,0776	1,0	1,65	— 2,02
39,0	0,4	0,0775	1,0	2,07	— 2,14
		1. und 2. Reihe in $ZnSO_4$. 3. Reihe in H_2SO_4.			
		III. ZrO_2[1]). $\varepsilon = 12{,}3$.			
		a) Formiert bis 21,0 Volt. $\delta = 26{,}3\ m\mu$.			
4,2	0,9	0,5038	3,57	1,59	0,32
10,8	0,9	0,5002	3,44	4,10	— 0,39
21,0	0,9	0,5002	3,65	7,98	— 0,39
		b) Formiert bis 62,2 Volt. $\delta = 77{,}8\ m\mu$.			
4,2	0,4	0,1388	2,75	0,54	0,51
21,0	0,4	0,1377	2,53	2,69	— 0,21
42,2	0,4	0,1368	2,56	5,42	— 0,94
62,2	0,4	0,1375	2,75	7,99	— 0,43
		c) Formiert bis 103,9 Volt. $\delta = 129{,}9\ m\mu$.			
4,2	0,2	0,0811	2,84	0,32	0,37
21,0	0,2	0,0808	2,39	1,62	0,0
42,2	0,2	0,0806	2,39	3,25	— 0,24
62,2	0,2	0,0805	2,39	4,78	— 0,37
83,0	0,2	0,0804	2,39	6,38	— 0,49
103,9	0,2	0,0809	2,90	7,99	0,12

von etwa 1 Volt bei der Kreisfrequenz $\omega = 5000$. Als Nullinstrument dient ein Kopfhörer. Mit dieser Anordnung wurden folgende Messungen ausgeführt. Dabei ist $\Delta\varepsilon$ die auf die Dielektrizitätskonstante bei der Feldstärke Null bezogene prozentische Änderung der Dielektrizitätskonstanten, δ die Schichtdicke.

[1]) Ein für die Versuche geeignetes Zirkonblech verdanken wir Herrn Prof. Pirani, Direktor der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

1. Al, Bi, Zr. In allen diesen Fällen ist also bei Feldstärken bis zu $6 \cdot 10^6$ Volt/cm und Dielektrizitätskonstanten bis zu 18,1 die differentielle Kapazität und damit die differentielle Dielektrizitätskonstante von der Feldstärke unabhängig. Die gelegentlichen bis zu 3% betragenden Fehler sind durch schwer vermeidbare Störungen bei den Messungen zu erklären.

Neue Erscheinungen zeigen sich bei den folgenden drei Ventilmetallen Sb, Ta, W.

2. Sb. Bei Sb nimmt die Kapazität nach dem Verringern der Feldstärke U vom vollen Formierungswert auf wesentlich geringere Werte so schnell zu, daß Kapazitätsmessungen bei verringerter Feldstärke nicht

Tabelle 2.

Gleichspannung während der Messung	C_3	C_x	Verlustwinkel	Feldstärke	$\Delta\varepsilon$
Volt	μF	μF/cm^2	Grad	Megavolt/cm	%
		Ta_2O_5. $\varepsilon = 11{,}6$.			
		a) Formiert bis 41,2 Volt. $\delta = 33{,}8$ mμ.			
2,1	0,9	0,309	0,69	0,62	0,47
10,3	0,9	0,3032	0,57	3,05	2,35
20,5	0,9	0,2948	0,51	6,07	5,05
31,0	0,9	0,2871	0,57	9,17	7,53
39,0	0,9	0,2807	0,62	11,54	9,59
		b) Formiert bis 82,0 Volt. $\delta = 67{,}2$ mμ.			
2,1	0,4	0,1473	0,67	0,31	0,34
20,5	0,4	0,1450	0,66	3,05	1,89
41,2	0,4	0,1416	0,66	6,13	4,2
61,5	0,4	0,1383	0,68	9,15	6,43
80,0	0,4	0,1362	0,80	11,91	7,85
		c) Formiert bis 123,5 Volt. $\delta = 101{,}3$ mμ.			
2,1	0,4	0,0961	0,80	0,207	0,21
20,5	0,4	0,0950	0,74	2,02	1,35
41,2	0,4	0,0935	0,74	4,06	2,91
61,5	0,4	0,0919	0,72	6,07	4,57
82,0	0,4	0,0905	0,71	8,09	6,01
103,0	0,4	0,0892	0,77	10,16	7,48
121,5	0,4	0,0884	0,87	11,98	8,21
		d) Formiert bis 164,0 Volt. $\delta = 134{,}5$ mμ.			
2,1	0,4	0,0666	1,86	0,156	0,3
20,5	0,4	0,0659	1,75	1,52	1,35
41,2	0,4	0,0650	1,64	3,06	2,69
61,5	0,4	0,0639	1,52	4,57	4,34
82,0	0,4	0,0630	1,44	6,10	5,69
103,0	0,4	0,0620	1,37	7,66	7,19
123,5	0,4	0,0611	1,29	9,18	8,53
144,0	0,4	0,0602	1,86	10,71	9,89
162,0	0,4	0,0597	2,43	12,04	10,63

möglich waren. Als Ursache ergab sich ein Abbau der Sb_2O_4-Schicht infolge von Löslichkeit, der äußerst gering war, solange die volle Spannung an der Zelle lag, aber sofort auf große Beträge stieg, wenn die Spannung stark verringert wurde.

3. Ta. Bei Ta nahm die Kapazität nach dem Verringern der Spannung zeitlich nur in ganz geringfügigem Maße zu. Die Zunahme wurde erst nach Stunden merklich, so daß sie genaue Kapazitätsmessungen nicht störte. Bei Ta wurden folgende Werte gemessen.

Die Tabelle 2 zeigt bereits eine deutliche Zunahme der Kapazität und damit der Dielektrizitätskonstanten mit abnehmender Feldstärke. Zwischen maximaler und verschwindend kleiner Feldstärke beträgt der Unterschied im Mittel etwa 9%.

4. W. Bei W zeigte sich ebenfalls eine Abnahme der Schichtdicke nach dem Verringern der Spannung infolge von Löslichkeit des WO_3. Sie betrug schon nach Minuten mehrere Prozent. Es wurde deshalb für W

Tabelle 3.

WO_3. *Formiert bis* 40,9 Volt ($\delta = 39{,}4$ mμ).

Zeit nach dem Umschalten Min.	C_3 μF	C_x μF/cm²	Verlustwinkel Grad
	a) Meßspannung 4,2 Volt.		
1,25	0,9	0,344	3,39
5,83	0,9	0,384	4,87
8,0	0,9	0,413	4,87
12,0	0,9	0,440	4,87
16,0	0,9	0,467	4,87
	C_x auf die Zeit Null extrapoliert 0,334 μF.		
	b) Meßspannung 10,18 Volt.		
1,0	0,4	0,301	1,87
3,5	0,4	0,307	1,87
7,5	0,4	0,317	1,53
	C_x auf die Zeit Null extrapoliert 0,299 μF.		
	c) Meßspannung 20,4 Volt.		
1,16	0,4	0,249	1,44
3,16	0,4	0,252	1,49
7,50	0,4	0,256	1,53
	C_x auf die Zeit Null extrapoliert 0,248 μF.		
	d) Meßspannung 30,5 Volt.		
0,66	0,4	0,210	1,32
3,50	0,4	0,212	1,32
6,0	0,4	0,214	1,32
	C_x auf die Zeit Null extrapoliert 0,209 μF.		

für jeden Meßpunkt die Kapazität als Funktion der seit dem Verändern der Spannung verflossenen Zeit aufgenommen und die erhaltene Kurve auf die Zeit Null extrapoliert. Tabelle 3 gibt ein Beispiel einer derartigen Meßreihe und läßt die Größe der Extrapolation erkennen.

Endlich gibt Tabelle 4 den so erhaltenen Zusammenhang zwischen Feldstärke und Kapazität für WO_3. Hier zeigt sich eine erstaunlich große

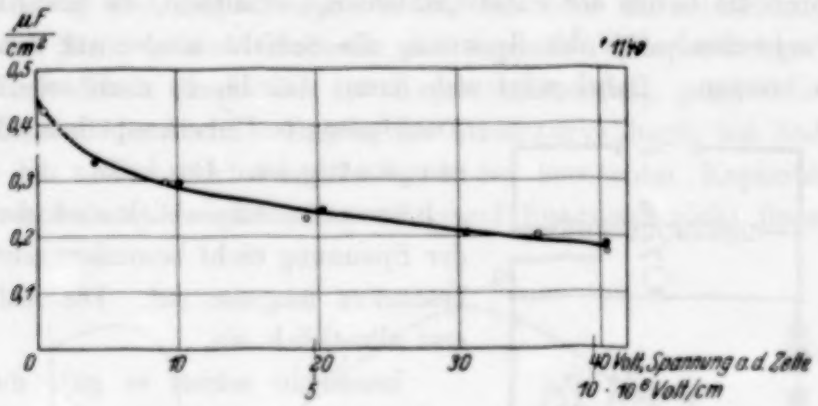


Fig. 3.
● Messungen in der Brücke. ○ Messungen mit dem Oszillographen.

Zunahme der Kapazität mit abnehmender Feldstärke. In Fig. 3 ist der Zusammenhang zwischen beiden für 40,9 Volt Formierungsspannung aufgetragen. Die Kapazität steigt bei Verringerung der Spannung von 40 auf 2 Volt von 0,185 $\mu F/cm^2$ auf 0,385 $\mu F/cm^2$, also auf das 2,1fache.

Tabelle 4.

WO_3. *Formiert bis* 40,9 Volt ($\delta = 39{,}4$ mμ).

Gleichspannung während der Messung Volt	C_a μF	C_x $\mu F/cm^2$	Verlustwinkel Grad	Feldstärke Megavolt/cm
4,2	0,9	0,334	3,39	1,07
10,2	0,4	0,299	1,87	2,59
20,4	0,4	0,248	1,44	5,18
30,5	0,4	0,209	1,38	7,75
40,9	0,4	0,188	1,28	10,38

Da bisher noch nie eine Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Feldstärke beobachtet worden ist, wobei allerdings die Feldstärken sehr viel geringer waren als hier, ist Vorsicht und eine weitere Kontrolle der Ergebnisse bei Ta und W durchaus am Platze. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Kapazität auch bei Ta und W nicht durch Zunahme von ε steigt, sondern, weil die Schicht ebenso wie bei Sb durch Auflösung dünner wird, sobald die Spannung erniedrigt wird. Wahrscheinlich ist diese Annahme

allerdings von vornherein nicht, denn wenn dadurch die Größenänderung der Kapazität bei W erklärt werden sollte, müßte angenommen werden, daß sich die Schicht im ersten, durch Kapazitätsmessung nicht faßbaren Augenblick nach dem Ausschalten sehr schnell, später dann sehr viel langsamer ändere, so daß die Extrapolation auf Null der Tabelle 3 grob falsch wird. Wieviel von der Schicht sich aufgelöst hat, läßt sich aber sehr einfach durch die Größe der Elektrizitätsmenge ermitteln, die nötig ist, um beim Wiedereinschalten der Spannung die Schicht wieder auf den alten Wert zu bringen. Dabei zeigt sich dann, daß hierzu nach sehr kurzzeitigem Ausschalten fast überhaupt keine Elektrizitätsmenge nötig ist. Das heißt, die Schicht löst sich im ersten Augenblick nach dem Verringern der Spannung nicht besonders schnell, sondern besonders langsam auf. Die Auflösung setzt erst allmählich ein.

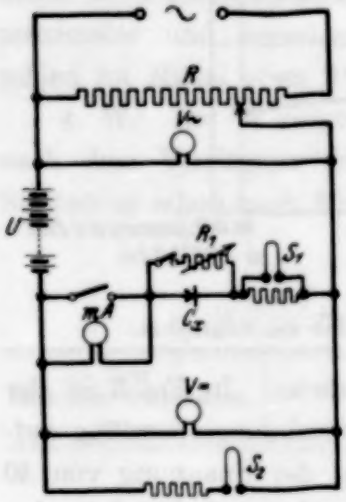


Fig. 4.

Immerhin schien es gut, durch Oszillographenaufnahmen mit der Frequenz 50 weiter zu prüfen, ob auch bei dieser Frequenz noch eine deutliche Abhängigkeit der Kapazität von den Momentanwerten der an der Zelle liegenden Spannung vorhanden sei. Die Kapazität einer Ventilanode ist schon bei mäßiger Oberfläche so groß, daß bei der Frequenz 50 bequem Ströme von einigen 100 mA zu erhalten sind, die selbst mit einer unempfindlichen Oszillographenschleife große Ausschläge ergeben.

Die Aufnahmen wurden in der Schaltung der Fig. 4 gemacht.

C_x ist die zu untersuchende Kapazität der Ventilanode, U eine Gleichspannung, R ein Potentiometerwiderstand, an dem Wechselspannung eingestellt werden kann, die sich der Gleichspannung U zu einer pulsierenden Gesamtspannung überlagert, S_1 und S_2 die Oszillographenschleifen. R_1 dient zur Einstellung des Eichstroms. Die Ventilanode wurde bei gegebener Spannung U bis auf einen hinreichend geringen Reststrom von Bruchteilen eines mA/cm² formiert, dann die Gleichspannung U auf die Hälfte verringert und zugleich im Potentiometer so viel Wechselspannung dazu gegeben, daß die Gleichspannung gerade zwischen U und einem wenig über Null liegenden Minimum pulsierte. Bei den ersten Versuchen hatte der Potentiometerwiderstand ein in sich geschlossenes Eisengerippe, das genau beim Durchgang der Wechselspannung durch Null in der Stromkurve eine Spitze induzierte, die auf den ersten Oszillogrammen zu sehen ist. Sie ist

ein guter Indikator für eine symmetrische Stromkurve. Bei den späteren Aufnahmen wurde ein eisenloser Widerstand benutzt, so daß die Spitze fehlte.

Ist in einen Wechselstromkreis oder einen Kreis mit pulsierendem Gleichstrom eine spannungsabhängige Kapazität eingeschaltet, so läßt sich durch eine einfache Ableitung zeigen, daß, wenn der Zusammenhang zwischen Spannung und Kapazität linear ist, sich über die sinusförmige Grundwelle des Stromes eine Oberwelle der doppelten Frequenz lagert, deren Amplitude durch die Größe der Kapazitätsänderung gegeben ist. Sie führt dazu, daß der eine Durchgang der Stromkurve durch den Nullwert steiler, der andere flacher verläuft, als bei konstanter Kapazität. Ist der Zusammenhang zwischen Kapazität und Spannung nicht linear,

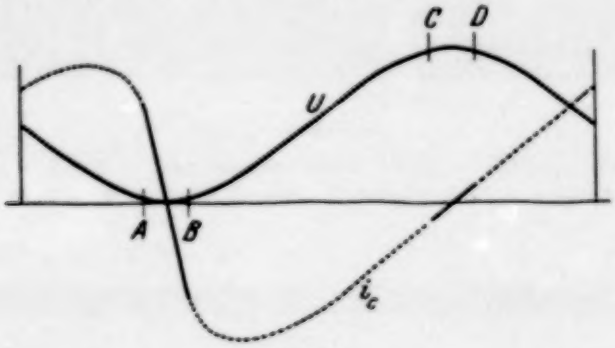


Fig. 5.

sondern von der Art der Fig. 3, so ergeben sich komplizierte, analytisch nicht faßbare Stromkurven. Doch lassen sich aus ihnen die der höchsten und der geringsten Spannung der pulsierenden Spannungskurve entsprechenden Kapazitäten auf Grund folgender einfachen Überlegung ableiten. Es sei in Fig. 5 AB, CD die rein sinusförmige pulsierende Spannungskurve. Dann ist zwischen A und B die Spannung praktisch konstant gleich der Mindestspannung U_0 der Kurve. Der Kondensator verhält sich also zwischen A und B praktisch wie eine der kleinen Spannung U_0 entsprechende, also große Kapazität. Die Stromkurve geht aber in der Mitte zwischen A und B durch Null und hat hier ihre größte, nahezu konstante Änderungsgeschwindigkeit. Also ist die Steilheit einer im Nulldurchgang zwischen A und B an die Stromkurve gelegten Tangente ein Maß für die der Spannung U_0 entsprechende große Kapazität. Das ganz Entsprechende gilt für den Stromdurchgang der praktisch U gleichen Spannung zwischen den Punkten C und D. Es ergibt sich also bei den beiden Nulldurchgängen der in Fig. 5 eingezeichnete Stromverlauf. In welcher Weise der Strom von der einen Geraden zur anderen übergeht, hängt von dem Zusammenhang

zwischen Spannung und Kapazität ab. Er interessiert für den vorliegenden Zweck nicht weiter. In Fig. 5 ist die Änderung beliebig punktiert eingetragen.

Wird nun die Empfindlichkeit der Stromschleife durch einen auf das Oszillogramm mit einer bekannten konstanten Stromstärke geschriebenen Eichstrich ermittelt, so lassen sich die beiden Tangenten bei bekannter Frequenz direkt in Amp./sec auswerten. Zusammen mit der ebenfalls durch Eichung leicht zu bestimmenden Spannungspulsation ergeben sich die beiden den Spannungen U und U_0 entsprechenden Kapazitäten.

Für die Versuche wurde die nicht genügend reine Sinuskurve der Dresdener Städtischen Zentrale durch eine sehr starke Induktivität weit-

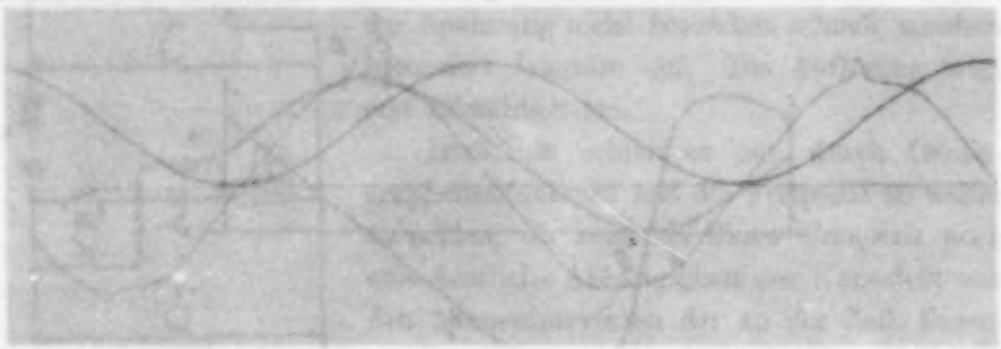


Fig. 6. Aluminium.
Formierungsspannung 41,2 Volt. Umgeschaltet auf 20,9 Volt. Wechselspannung 13,0 Volt_{eff}.
Oberfläche 200 cm^2. Elektrolyt Borax + Borsäure. Kathode Al.

gehend geglättet, wie die folgenden Oszillogramme zeigen, in denen die Spannungskurve anscheinend rein sinusförmig ist. Kapazitätsströme sind aber gegen Oberschwingungen sehr empfindlich, und so zeigen in der Tat die Kapazitätsströme noch geringfügige, für das Folgende belanglose überlagerte Oberschwingungen.

Fig. 6 zeigt ein Oszillogramm einer Al-Anode von 200 cm^2 Oberfläche, die bis $U = 41{,}2$ Volt formiert worden war. Die Stromkurve enthält die erwähnte Spitze beim Nulldurchgang der Spannung. Abgesehen von dieser Spitze zeigt Fig. 6 eine symmetrische Stromkurve. Insbesondere verlaufen die beiden Nulldurchgänge des Stromes gleich steil. Das Oszillogramm bestätigt also die in der Brücke gemessene vollständige Unabhängigkeit der Kapazität von der Feldstärke. Die Symmetrie wird bei Vergleich mit dem Oszillogramm der Fig. 9 besonders deutlich.

Fig. 7 gibt ein Oszillogramm einer Sb-Anode von 75 cm^2 Oberfläche, die bis $U = 41{,}3$ Volt formiert worden war. Auch hier liegt eine Strom-

kurve mit gleich steilen Nulldurchgängen vor. Das heißt, auch bei Sb ist die Kapazität von der Feldstärke unabhängig. Dieses Oszillogramm ist im Hinblick auf die späteren von besonderer Wichtigkeit. Es war erwähnt worden, daß eine Messung der Kapazität von Sb-Anoden in der Brücke bei verringerter Spannung, die immerhin 1 bis 2 Minuten erforderte, nicht möglich war, weil die Oxydschicht so schnell aufgelöst wurde, daß eine

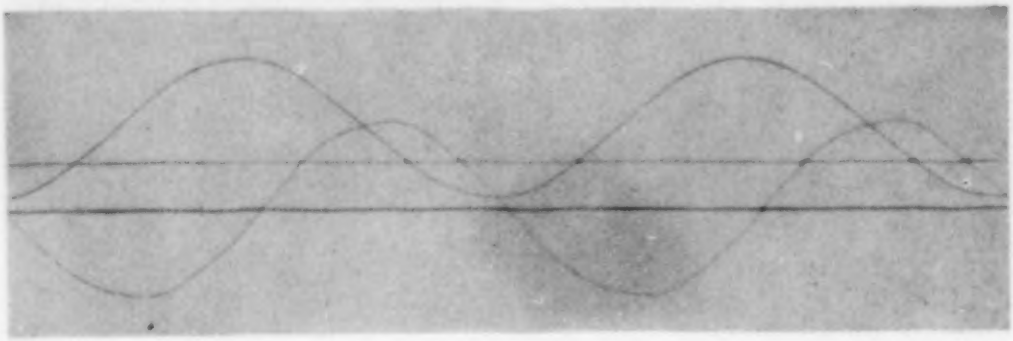


Fig. 7. Antimon.

Formierungsspannung 41,3 Volt. Umgeschaltet auf 20,7 Volt. Wechselspannung 12,0 $Volt_{eff}$ Eichstrom 30 mA. Oberfläche 75 cm^2. Elektrolyt $ZnSO_4$. Kathode Zn.

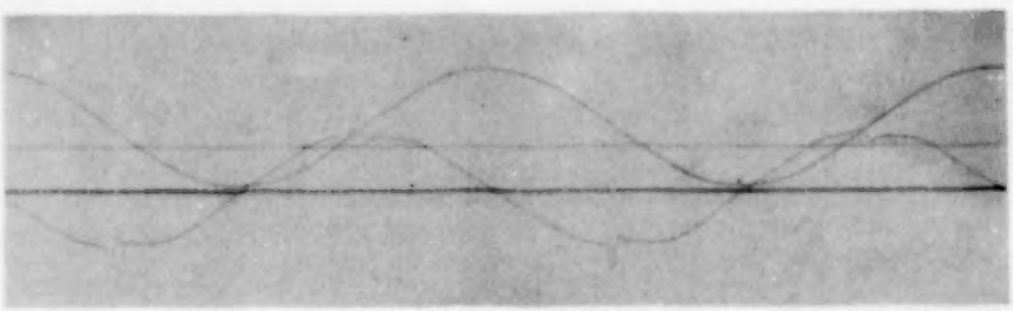


Fig. 8. Tantal.

Formierungsspannung 41,3 Volt. Umgeschaltet auf 20,8 Volt. Wechselspannung 13,5 $Volt_{eff}$. Eichstrom 30 mA. Oberfläche 20 cm^2. Elektrolyt H_2SO_4. Kathode Al.

Brückeneinstellung nicht zu erhalten war. Das Oszillogramm zeigt deutlich, daß die Zeit von einer hundertstel Sekunde nicht genügt, um eine merkliche Auflösung der Schicht zuzulassen, in Übereinstimmung mit den Versuchen über die Wiederformierung kurzzeitig ausgeschalteter Anoden. Schon hieraus läßt sich der Schluß ziehen: Wenn bei dem sich relativ sehr schnell auflösenden Sb_2O_4 bei der Frequenz 50 keinerlei Einfluß einer Auflösung mehr wahrzunehmen ist, so muß er a fortiori bei dem sich sehr viel langsamer auflösenden WO_3 oder gar Ta_2O_5 völlig unmerklich sein.

Demgegenüber ergibt das Oszillogramm der Fig. 8, das an einer bis $U = 41{,}3$ Volt formierten Ta-Anode von 20 cm² Oberfläche aufgenommen wurde, eine zwar noch nicht bei der normalen Betrachtung auffallende, bei der Ausmessung der Tangenten aber durchaus deutliche Verschiedenheit der Steilheiten der Nulldurchgänge. Sie führt in Übereinstimmung mit

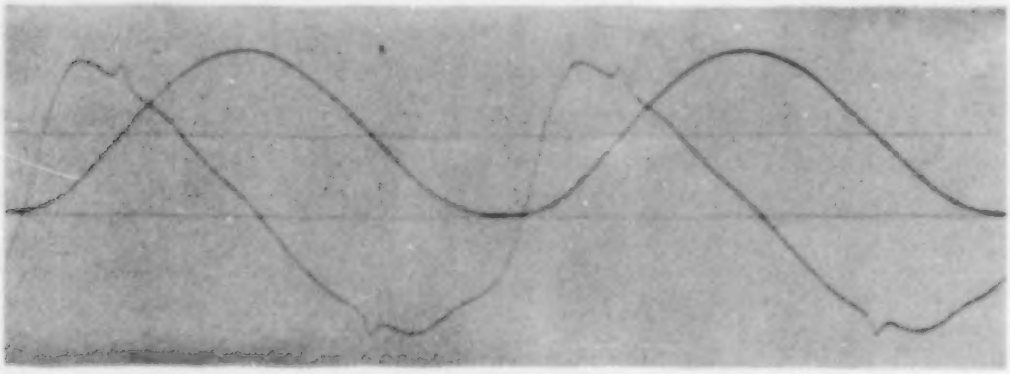


Fig. 9. Wolfram.

Formierungsspannung 62,0 Volt. Umgeschaltet auf 31,0 Volt. Wechselspannung 21,6 Volt_{eff}. Oberfläche 120 cm². Elektrolyt $Cu(NO_3)_2$. Kathode Cu.

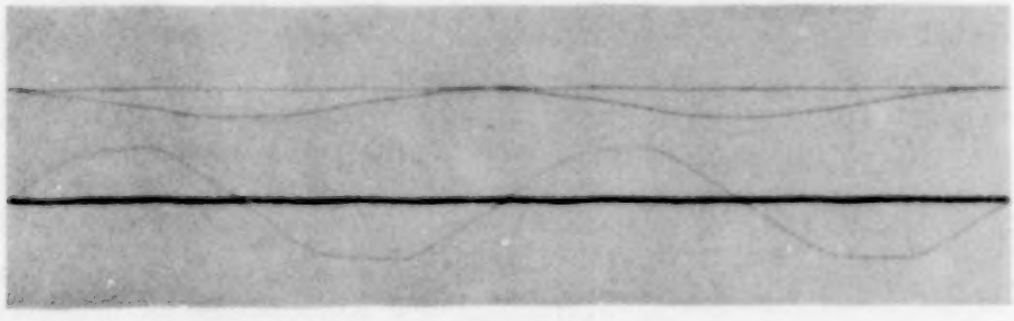


Fig. 10. Wolfram.

Formierungsspannung 60,0 Volt. Umgeschaltet auf 53,5 Volt. Wechselspannung 5,4 Volt_{eff}. Eichstrom 75 mA. Oberfläche 123 cm². Elektrolyt $Cu(NO_3)_2$. Kathode Cu. $M = 61{,}4$ Volt. $M_0 = 46{,}2$ Volt

der Brückenmessung zu einer Änderung der Kapazität zwischen $U = 40$ und $U_0 = 2$ Volt um 10%.

Ganz extrem zeigt sich aber die in der Brücke festgestellte Spannungsabhängigkeit der Kapazität bei W. Zunächst gibt Fig. 9 eine ältere Aufnahme einer bis $U = 62{,}0$ Volt formierten W-Anode von 120 cm² Oberfläche wieder. Hier zeigt sich, daß die in Fig. 6 bei Al symmetrisch liegende, beim Nulldurchgang der Spannung eintretende Spitze der Stromkurve ganz unsymmetrisch auf die Seite der Stromkurve gerutscht ist. Ferner

fällt die verschiedene Steilheit der beiden Nulldurchgänge des Stromes auf den ersten Blick stark ins Auge.

Um den Zusammenhang zwischen Spannung und Kapazität hier möglichst gut zu fassen, wurde eine W-Anode zunächst bis 60 Volt formiert und dann eine ganze Versuchsreihe in der Weise aufgenommen, daß von

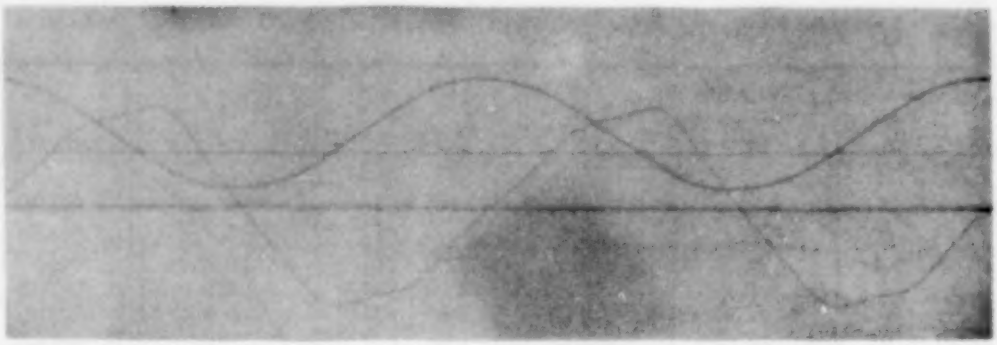


Fig. 11. Wolfram.

Formierungsspannung 60,0 Volt. Umgeschaltet auf 35,2 Volt. Wechselspannung 18,4 $Volt_{eff}$ Eichstrom 100 mA. Oberfläche 123 cm^2. Elektrolyt $Cu(NO_3)_2$. Kathode Cu. $M = 61{,}2$ Volt. $M_0 = 9{,}2$ Volt.

Fig. 12. Wolfram.

Formierungsspannung 60,0 Volt. Umgeschaltet auf 31,5 Volt. Wechselspannung 21,9 $Volt_{eff}$. Eichstrom 300 mA. Oberfläche 123 cm^2. Elektrolyt $Cu(NO_3)_2$. Kathode Cu. $M = 62{,}5$ Volt. $M_0 = -0{,}5$ Volt.

Versuch zu Versuch die Gleichspannung fortschreitend verkleinert und die Wechselspannung gleichzeitig so weit vergrößert wurde, daß der Scheitelwert der Spannungskurve stets gleich U blieb, der Mindestwert aber immer kleiner wurde. Infolgedessen blieb die Steilheit des Nulldurchgangs beim Höchstwert der Spannungskurve immer die gleiche, während sie beim Mindestwert immer weiter zunahm. Es konnte in dieser Versuchsreihe sogar die Mindestspannung bis etwas unter Null, also in das Gebiet der

durchlässigen Phase gesenkt werden, was bei Brückenmessungen natürlich völlig unmöglich war. Fig. 10 bis 12 zeigen einige derartige Oszillogramme. Die Auswertung der ganzen Reihe ergab die Werte der Tabelle 5.

Tabelle 5.

Kapazitäten aus Oszillogrammen. WO_3 *formiert bis* 60,0 Volt.

Umgeschaltet auf Volt	Wechselspannung $Volt_{eff}$	U Volt	C_u $\mu F/cm^2$	U_0 Volt	C_{u_0} $\mu F/cm^2$
53,8	5,4	61,4	0,117	46,2	0,120
47,6	8,5	59,6	0,117	35,7	0,138
39,4	14,3	59,6	0,117	19,2	0,159
35,2	18,4	61,2	0,117	9,2	0,203
30,2	21,1	60,0	0,117	0,5	0,290
31,5	21,9	62,5	0,117	— 0,5	0,650

Die Werte der Tabelle 5 sind nach Umrechnung von 60,0 auf 40,9 Volt, d. h. nach Multiplikation mit 60,0/40,9, als Kreise in die Fig. 3 eingetragen. Sie stimmen durchaus befriedigend mit den durch die Brückenmessungen erhaltenen Werten überein, ein Beweis, daß das Verfahren der Extrapolation auf die Zeit Null einwandfrei ist.

Ferner sind in Fig. 13 die in der Nähe des Nullpunkts erhaltenen Werte nochmals über den Nullwert hinüber wiedergegeben. Hiernach ist der Zusammenhang zwischen Kapazität und Feldstärke komplizierter Art. Um ein definiertes Potential an der Ventilanode zu haben, wurden hier als Elektrolyt ziemlich konzentrierte $Cu(NO_3)_2$-Lösung und als Kathode zwei Kupferbleche benutzt. Dann liegt der Nullpunkt der Ventilanode bei — 0,36 Volt Zellenspannung. Dieser Wert ist als Nullstrich in Fig. 13 eingetragen. Fig. 3 und 13 zeigen deutlich, daß bei abnehmender Feldstärke die Kapazität zunächst beschleunigt steigt und dann bei sehr geringen Feldstärken einem konstanten Wert zustrebt, der das 2,6fache des Wertes bei voller Formierungsspannung ist. Die bei — 0,5 Volt einsetzende plötzliche weitere Vergrößerung der Kapazität ist eine scheinbare, durch die Vergrößerung der Steilheit der Stromkurve infolge der beginnenden Durchlässigkeit der Zelle in der durchlässigen Phase vorgetäuschte.

Hiermit ist auch für W sichergestellt, daß die große Kapazitätszunahme des WO_3 bei abnehmender Feldstärke nicht durch eine Löslichkeit der Schicht vorgetäuscht, sondern reell ist.

Eine einfache Überschlagsrechnung bestätigt das noch weiter. Die Versuche ergaben, daß zur Erzeugung einer WO_3-Schicht bei einer Formierung bis 40 Volt eine Elektrizitätsmenge von 0,12 Amp. sec/cm² nötig ist. Wäre die Kapazitätszunahme bei den Oszillogrammen dadurch hervorgerufen, daß sich die Schicht innerhalb der einen Hälfte einer Periode bis auf die Hälfte ihrer Dicke auflöste, so müßte sie jedesmal in der zweiten Hälfte der Periode durch Nachformierung neugebildet werden, wozu

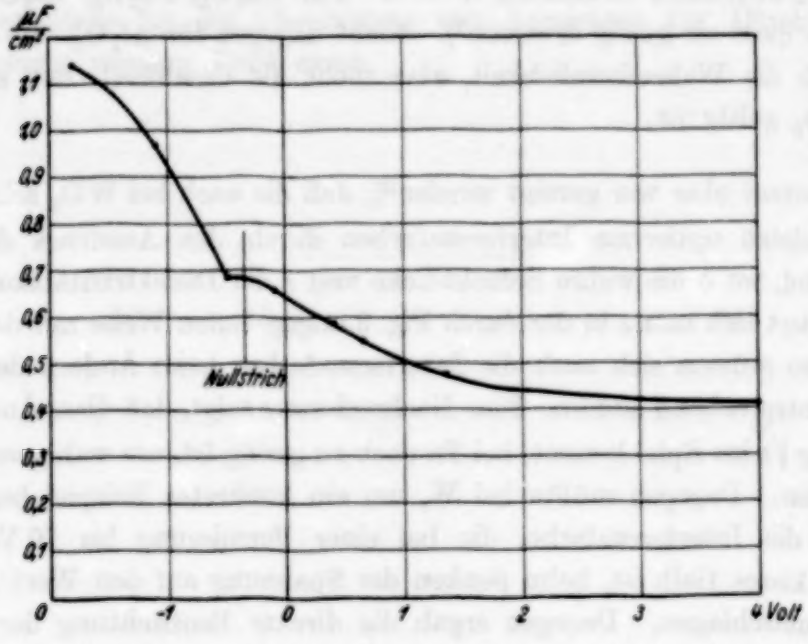


Fig. 13.

0,06 Amp. sec/cm² oder bei der Frequenz 50 ein mittlerer Formierungsstrom von 3 Amp./cm² nötig wäre. Beobachtet wurde aber während der Oszillographenaufnahmen ein mittlerer Gleichstrom von 0,0001 Amp./cm².

Hiernach bleibt als Erklärung der beobachteten Erscheinungen nur noch die Annahme einer geringen Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Feldstärke bei Ta_2O_5 und einer sehr großen bei WO_3 übrig. Und zwar verläuft diese Änderung in dem von Rogowski für Steinsalz postulierten Sinne.

Leider wird die Sicherheit dieser Feststellung vorläufig noch durch zwei Lücken beeinträchtigt. Erstens ist es bisher gerade bei W nicht, wie bei allen übrigen untersuchten Ventilmetallen gelungen, die Dielektrizi-

tätskonstante des WO_3 direkt mittels der Mischungsmethode zu bestimmen. Stets machte das in die Mischung der dielektrischen Flüssigkeiten (Aceton und Toluol) geschüttete WO_3-Pulver die Flüssigkeiten so weit leitend, daß eine Kapazitätsmessung nicht mehr möglich war. Es soll versucht werden, auf einem anderen Wege die Dielektrizitätskonstante des WO_3 unmittelbar zu messen. Vorläufig kann infolgedessen nur die aus einer Kombination von optischen und elektrischen Messungen ermittelte Dielektrizitätskonstante benutzt werden. Diese beruht auf der Gültigkeit der Maxwellschen Beziehung $n^2 = \varepsilon$. Für Ta_2O_5, Sb_2O_4, Bi_2O_3, ZrO_2 hat sich diese als gültig erwiesen[1]). Nicht dagegen für Al_2O_3. Es besteht demnach die Wahrscheinlichkeit, aber nicht die Gewißheit, daß sie auch für WO_3 gültig ist.

Zweitens aber war gezeigt worden[2]), daß die auch bei WO_3 sehr schön ausgebildeten optischen Interferenzfarben durch den Ausdruck $\delta\sqrt{\varepsilon}$ bedingt sind, wo δ die wahre Schichtdicke und ε die Dielektrizitätskonstante ist. Ändert sich nun ε in der durch Fig. 3 angegebenen Weise mit der Feldstärke, so müssen sich auch die Interferenzfarben beim Ändern der Feldstärke entsprechend ändern. Eine Nachrechnung zeigt, daß diese Änderung, da ja nur $\sqrt{\varepsilon}$ ins Spiel kommt, bei Ta noch zu gering ist, um wahrgenommen zu werden. Dagegen müßte bei W, um ein konkretes Beispiel herauszugreifen, die Interferenzfarbe, die bei einer Formierung bis 70 Volt ein schönes klares Gelb ist, beim Senken der Spannung auf den Wert Null in Violett umschlagen. Dagegen ergab die direkte Beobachtung der Interferenzfarben, daß sich beim Abschalten der Spannung die Farbe überhaupt nicht wahrnehmbar ändert, obwohl der Versuch dadurch besonders empfindlich gemacht wurde, daß nebeneinander zwei W-Bleche genau bis zur gleichen Spannung auf die gleiche Farbe formiert und dann vom einen die Spannung weggenommen wurde, während am anderen die Spannung blieb. Es ergab sich dann keine sichtbare Farbendifferenz. Wie in der vorhergehenden Veröffentlichung gezeigt worden war, hatte die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten mit Hilfe der Interferenzfarben in den vier Fällen Ta_2O_5, Bi_2O_3, Sb_2O_4 und ZrO_2 zu einem quantitativen Erfolg geführt und schien damit sichergestellt.

---

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Elektrochem. 1931 (im Druck).

[2]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **68**, 145, 1931.

Hier bei WO_3 sprechen die elektrischen Versuche vollkommen übereinstimmend für eine starke Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Feldstärke, die optischen widersprechen ihr ebenso vollkommen. Diese zunächst unerklärliche Tatsache zwingt dazu, die bei Ta_2O_5 und WO_3 beobachtete Abhängigkeit der Kapazität von der Feldstärke nur unter großem Vorbehalt als durch eine entsprechende Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Feldstärke bedingt zu erklären.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung von Apparaten zur Durchführung der Versuche unseren Dank sagen.

Über den Einfluß elektrischer Felder auf die Linien des ultravioletten Neonspektrums (Ne I und Ne II).

Von **Nils Ryde** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1931.)

Es wird über eine Experimentaluntersuchung über den Starkeffekt im ultravioletten Gebiet des Neonspektrums berichtet. Betreffs der höheren Glieder der Hauptserien des Bogenspektrums (Ne I) werden die Ergebnisse im Zusammenhang mit der Wasserstoffdifferenz der Laufterme besprochen. Eine große Anzahl von Linien, die dem ersten Funkenspektrum des Neons (Ne II) angehören, erscheinen auf den Spektrogrammen nach längeren Wellenlängen hin verschoben. Sie sind auf zwei Gruppen mit den ungefähren Grenzen $\lambda\lambda$ 3180 und 2890 bzw. 2645 und 2550 Å verteilt. An der kurzwelligen Seite dieser Linien treten vom Felde unbeeinflußte oder nach kürzeren Wellenlängen hin verschobene Kombinationslinien auf. Die Hauptlinien werden als Linien der Bergmannserien gedeutet. Durch diese Feststellung wird es möglich, einige Bergmann- und Überbergmannterme zu berechnen und einen Beitrag zur Analyse des komplizierten Spektrums zu geben.

Die vorliegende Mitteilung bildet eine Fortsetzung und Erweiterung früherer experimenteller Untersuchungen über den Effekt elektrischer Felder auf die Spektrallinien des Neons, die zuerst von H. Nyquist[1]), später von J. S. Foster und W. Rowles[2]) und vom Verfasser[3]) ausgeführt worden sind. Die genannten Arbeiten umfassen Untersuchungen der Linien des sichtbaren Neonspektrums, während im folgenden über die Ergebnisse einer Experimentaluntersuchung des Starkeffekts im ultravioletten Spektralgebiet berichtet werden soll. Schon Foster und Rowles teilen einen kurzen, jedoch erfolglosen Versuch mit. Nach Beginn dieser Arbeit ist eine Notiz von Y. Ishida über den Starkeffekt im betreffenden Spektralgebiet des Neons erschienen[4]). Ich werde unten die Ergebnisse Ishidas neben meinen eigenen Resultaten diskutieren.

Die experimentelle Methode, die ich verwendet habe, ist die sogenannte Lo Surdomethode, welche sich bei Untersuchungen über den Starkeffekt komplizierter Spektren eingebürgert hat. Das Entladungsrohr ist in wesentlichen Zügen dem früher von mir verwendeten[5]) gleich, wurde jedoch jetzt, um eine Steigerung des Effekts zu ermöglichen, ganz aus

---

[1]) H. Nyquist, Phys. Rev. **10**, 226, 1917.
[2]) J. S. Foster und W. Rowles, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 80, 1929.
[3]) N. Ryde, ZS. f. Phys. **59**, 836, 1930.
[4]) Y. Ishida, Nature **125**, 970, 1930.
[5]) l. c.

Quarz geblasen. Die beiden Ansatzröhren, welche zur Ein- und Ableitung des Gases dienten, wurden mittels Schliffen an die gläsernen Röhren, die mit dem Gasreservoir bzw. den Pumpen verbunden waren, befestigt. Auch der kathodische Teil des Entladungsrohres wurde ein wenig abgeändert, um die Verwendung höherer Spannungen zu gestatten. Der zum Betrieb des Rohres benutzte hochgespannte Gleichstrom wurde von einem Hochspannungsaggregat mit zwei Gleichrichterröhren geliefert, wodurch Spannungen bis 20 kV erhalten werden konnten. Als Spannungsmesser diente ein Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schroeder (Type pet, für maximal 25 kV). Es wurden Stromstärken zwischen 1 und 4 Milliamp. benutzt, wodurch eine ziemlich intensive Lichtquelle erhalten wurde. Die Belichtungszeiten betrugen 2 bis 9 Stunden.

Zur spektralen Zerlegung wurde ein großer, im hiesigen Institut gebauter Quarzspektrograph verwendet, der mit einem Cornuprisma und zwei Youngprismen in Youngscher Montierung versehen war. Die Linsen waren einfache, durch Retusche sphärisch korrigierte Quarzlinsen (von Steinheil geliefert), die eine Brennweite von 81,4 cm für $n = 1{,}59$ und eine Öffnung von 5 cm hatten. Die Plattenlage war ziemlich stark gekrümmt. Die stigmatische Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt wurde mittels eines Quarz-Flußspatachromats von 15 cm Brennweite (von Zeiß) erzielt. Zur Analyse des Polarisationszustandes war vor dem Spalt ein Rochonprisma aus Quarz (von Zeiß geliefert) angebracht. Das Entladungsrohr wurde so orientiert, daß die Kathoden- bzw. Kanalstrahlen möglichst genau dem Spalt parallel verliefen. Da bei der Abbildung auf dem Spalt stets endliche Öffnungswinkel benutzt werden müssen, läßt es sich nicht vermeiden, daß sich Lichtstrahlen, die nicht streng senkrecht zu den Korpuskularstrahlen im Entladungsrohr verlaufen, an der Abbildung beteiligen. Es liegt nahe zu befürchten, daß die Spektrallinien wegen des Dopplereffekts verbreitert werden könnten. Zwecks einer Untersuchung dieser Frage habe ich einige Aufnahmen unter Benutzung verschiedener Öffnungswinkel bei der Abbildung gemacht. Ich habe jedoch keinen Einfluß dieser Art bemerken können. Vielleicht mag dies seinen Grund darin haben, daß bei der Kathodenschichtmethode die Lichtemission der von den Kathodenstrahlen erregten, ruhenden Atome eine wesentliche Rolle spielt.

Der elektrische Effekt an Linien des Neonbogenspektrums (Ne I). Dies Spektrum ist im ultravioletten Spektralgebiet wesentlich aus Linien der höheren Glieder der Hauptserien $1s - np$ $(n \geqq 3)$ zusammengesetzt. Wie zu erwarten war, ist der Einfluß des elektrischen Feldes auf diese

Linien meistens recht klein, und bei den von mir benutzten Feldstärken können nur Verschiebungen an Seriengliedern mit der Hauptquantenzahl $n > 4$ beobachtet werden. Ishida[1]) hat eine Aufnahme mit sehr großer Feldstärke (nach seinen Angaben maximal 600 kV/cm) gemacht, wobei Verschiebungen der Linien $1s - 3p$ auftreten. Die Tabelle 1 enthält die von mir gemessenen Verschiebungen ($\Delta\lambda$ in Å bei einer Feldstärke von 90 kV/cm). Die Feldstärke ist aus den auf den Platten bestimmten Lagen einiger Heliumlinien, die der Gruppe $2p - 5q$ des Orthoheliums angehören, berechnet. Die Verschiebungen dieser Linien sind von Foster[2]) bei Feldstärken bis 100 kV/cm nach der Quantenmechanik berechnet. An den Linien, die gewissermaßen deutlich sichtbar sind, aber deren Verschiebungen nicht mit größerer Genauigkeit festgestellt werden können, sei es wegen kleiner Intensität oder wegen schwacher Verschiebung, ist nur die Art des Effekts angegeben [± (unbeeinflußt), *s* (schwach) oder *ss* (sehr schwach) + oder − Verschiebung]. Bei den Linien $1s - 3p$ wird nur dies angegeben, und diese Angaben rühren von Beobachtungen an den von Ishida publizierten Spektrogrammen her. Man kann aus der Tabelle herauslesen, daß das bekannte, von Stark aufgestellte, sogenannte „Gesetz von den übereinstimmenden Effekten" hier zuzutreffen scheint. Jedenfalls sind keine größeren Abweichungen bemerkbar. Die ziemlich tief gelegenen $1s$-Terme werden vom äußeren Felde gar nicht oder nur sehr wenig beeinflußt, und die Veränderungen der Laufterme im Felde sind ausschließlich für den Effekt maßgebend. Der Einfluß des elektrischen Feldes steht in engem Zusammenhang mit der Wasserstoffdifferenz. In den Serien $1s_i - np_j$, $j = 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9$, in welchen die Laufzahlen eine annähernde Übereinstimmung betreffs der Wasserstoffdifferenzen, die stets positiv sind, zeigen, sind die Verschiebungen immer negativ, d. h. in der Richtung wachsender Wellenzahlen, und die Größe der Verschiebungen wächst mit steigender Hauptquantenzahl, wenigstens für $n < 7$; höhere Serienlinien sind nicht beobachtet worden. Die Serien $1s_i - np_1$ und $1s_i - np_3$, für welche die Wasserstoffdifferenzen der Laufterme wesentlich größer sind, zeigen im elektrischen Felde ein eigentümliches Verhältnis. Bei der ersten wechselt das Vorzeichen, wie schon Ishida notiert, zweimal. In der Reihe wachsender Hauptquantenzahlen sind die Verschiebungen erstens positiv, werden dann negativ und für $n = 6$ wieder positiv. Die Serienlinie $1s_2 - 6p_1$, an der die letztgenannte Tatsache gut wahrgenommen

---

[1]) Y. Ishida, l. c.

[2]) J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 137, 1928.

Tabelle 1.

$1s_i$	$n p_1$			
	$3p_1$	$4p_1$	$5p_1$	$6p_1$
$1s_2$		±	$s-$	+
$1s_4$				

$1s_i$	$n p_2$			
	$3p_2$	$4p_2$	$5p_2$	$6p_2$
$1s_2$		±	−	
$1s_3$				
$1s_4$				
$1s_5$	$ss-$	$s-$	−0,68 −0,55	

$1s_i$	$n p_3$			
	$3p_3$	$4p_3$	$5p_3$	$6p_3$
$1s_2$		−0,35 −0,29	±	−0,27 −0,05
$1s_4$	$ss+$	−0,30 −0,13	±	−

$1s_i$	$n p_4$			
	$3p_4$	$4p_4$	$5p_4$	$6p_4$
$1s_2$		±	−	
$1s_4$	$ss-$	$s-$	−0,39 −0,32	−
$1s_5$				

$1s_i$	$n p_5$			
	$3p_5$	$4p_5$	$5p_5$	$6p_5$
$1s_2$		±		
$1s_3$	$ss-$	$s-$		
$1s_4$		$s-$		−
$1s_5$			−	

$1s_i$	$n p_6$			
	$3p_6$	$4p_6$	$5p_6$	$6p_6$
$1s_2$				
$1s_4$	$ss-$	$s-$	−	−
$1s_5$	$ss-$	$s-$		

$1s_i$	$n p_7$			
	$3p_7$	$4p_7$	$5p_7$	$6p_7$
$1s_2$		$s-$		
$1s_3$				−
$1s_4$	$ss-$	$s-$		
$1s_5$		$s-$		

$1s_i$	$n p_8$			
	$3p_8$	$4p_8$	$5p_8$	$6p_8$
$1s_2$		$s-$		
$1s_4$	$ss-$		−	
$1s_5$	$ss-$	±		

$1s_i$	$n p_9$			
	$3p_9$	$4p_9$	$5p_9$	$6p_9$
$1s_5$	$ss-$	$s-$	−0,77 −0,61	−

$1s_i$	$n p_{10}$			
	$3p_{10}$	$4p_{10}$	$5p_{10}$	$6p_{10}$
$1s_2$		−0,27 −0,26		±
$1s_3$			−1,10 −0,94	
$1s_4$	$ss+$	±	−1,31 −1,01	−
$1s_5$		−0,32 −0,15		

werden kann, zeigt übrigens ein anderes bemerkenswertes Verhältnis, indem die Intensität mit steigender Feldstärke rasch abnimmt. In den Serien $1s_i - np_3$ sind die Verschiebungen für $n = 3$ positiv, werden aber von $n = 4$ an negativ. Die Größe der Verschiebungen steigt jedoch nicht regelmäßig mit wachsender Hauptquantenzahl der Laufterme, sondern erreicht für $n = 5$ ein Minimum. In den Serien mit den Lauftermen np_{10}, deren Wasserstoffdifferenzen überaus kleiner als diejenigen aller anderen p-Terme sind, sind die Verschiebungen für $n = 3$ positiv; beim Übergang zu $n = 4$ wechselt das Vorzeichen der Verschiebung, denn die Tendenz der Verschiebung ist hier negativ und wird mit wachsender Hauptquantenzahl immer mehr ausgeprägt. Während also der Einfluß des elektrischen Feldes auf die niedrigeren Niveaus überaus unregelmäßig ist, ist dagegen der Effekt auf die höheren Niveaus, deren Wasserstoffdifferenzen verhältnismäßig klein sind, viel mehr gesetzmäßig, indem größere Verschiebungen kleineren Wasserstoffdifferenzen entsprechen und umgekehrt. Dies ist in Übereinstimmung mit der von Bohr gefundenen Abhängigkeit der Größe des Effekts von der Wasserstoffdifferenz, deren Gültigkeit bei mäßig kleinen Differenzen und relativ niedrigeren Feldstärken hier vorzuliegen scheint.

Es wäre zu erwarten, daß im ultravioletten Spektralgebiet eine große Anzahl von Kombinationslinien, die dem Neonbogenspektrum angehören, in mäßig starken elektrischen Feldern auftreten würden, und zwar vor allem Linien der Kombinationsserien $1s_i - ns_j$ und $1s_i - nd_j$, deren Lagen im Spektrum gemäß dem nach Paschen[1]) sehr vollständig bekannten Termsystem zu berechnen wären. Es ist bemerkenswert, daß man keine von diesen Linien hat wahrnehmen können. Einige neue Linien treten jedoch auf der langwelligen Seite der Hauptserienlinien $1s_2 - 4p_3$, $1s_4 - 4p_3$ und $1s_3 - 5p_{10}$, $1s_4 - 5p_{10}$ in deren unmittelbaren Nähe auf. Die zwei ersten erscheinen auch auf den von Ishida publizierten Spektrogrammen und werden von ihm auf Kombinationen $s - d$ zurückgeführt. Dies scheint mir jedoch nicht möglich zu sein, denn die Lagen der Linien gestatten nicht, sie als Kombinationen der nach Vorstehendem sehr wenig vom Felde beeinflußten $1s$-Terme mit den stark veränderten nd-Termen zu deuten, deren Veränderungen nach früheren Untersuchungen der $p - d$-Linien bekannt sind. Die betreffenden Linien zeigen außerdem eine schwache Tendenz zur Verschiebung nach kleineren Wellenlängen hin, während die $s - d$-Kombinationslinien stark nach positiver Richtung hin ver-

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; ebenda **63**, 201, 1920.

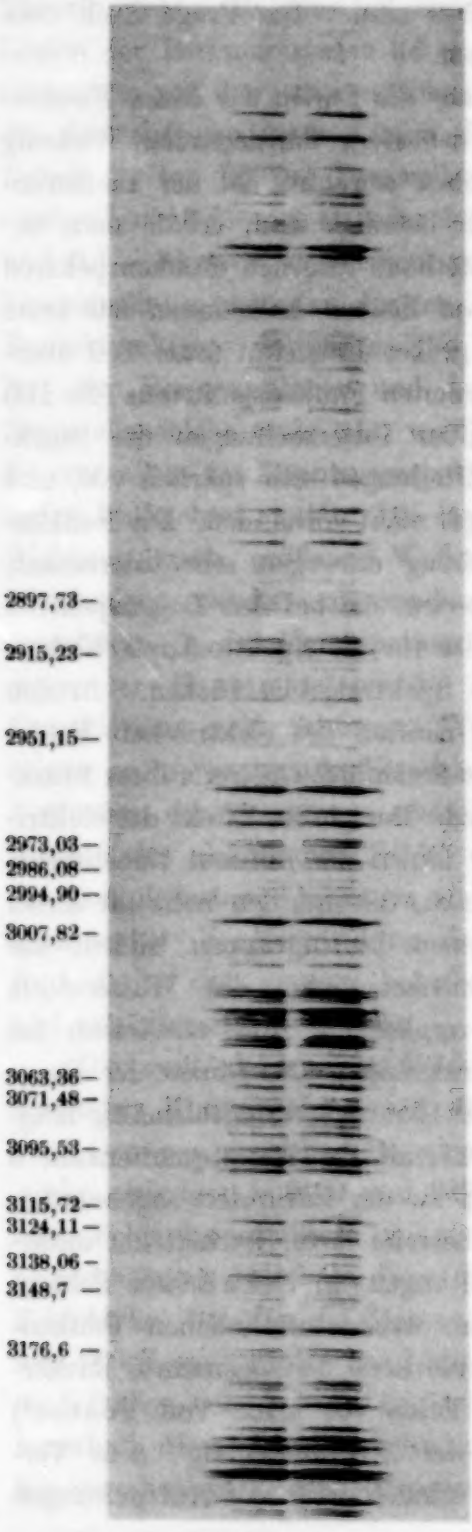


Fig. 1. Ultraviolettes Neonspektrum (Ne I und Ne II).

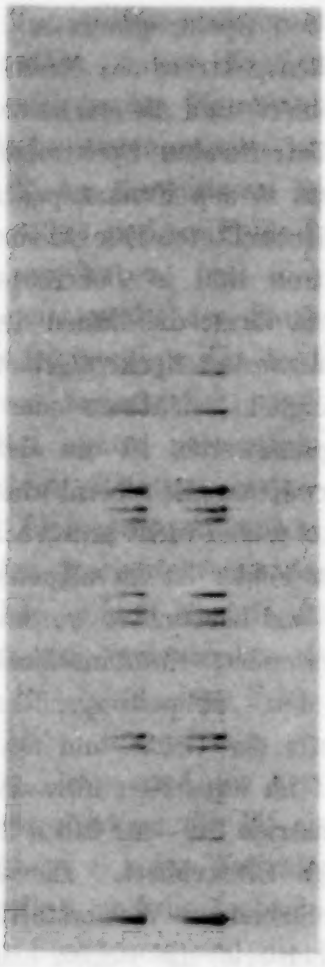


Fig. 2. Ultraviolettes Neonspektrum (Ne II und Ne III).

schoben werden würden. Auch ist es nicht möglich, daß die beobachteten Linien $s - s$-Kombinationen zuzuschreiben sind. Die Frage nach dem Ursprung dieser Linien muß offen bleiben.

Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Linien des ersten Funkenspektrums des Neons (Ne II). Infolge der stark ionisierenden Wirkung der Kathodenstrahlen, die, wie schon oben erwähnt, bei der Lo Surdomethode an der Lichtemission merklich beteiligt sind, erhält man bekanntlich bei der Verwendung dieser Methode zugleich Funkenspektren auf den Spektrogrammen. So treten auf meinen Aufnahmen das erste Funkenspektrum des Neons (Ne II) mit großer Intensität (zum Teil überexponiert) und die stärkeren Linien des zweiten Funkenspektrums (Ne III) im betreffenden Spektralgebiet auf. Über Untersuchungen des Starkeffekts in den Funkenspektren liegen Mitteilungen sehr spärlich vor, und die beobachteten Effekte sind klein oder gar nicht vorhanden. Die Funkenspektren sind in elektrooptischer Beziehung deswegen sehr interessant, weil in ihnen die Linien der Bergmannserien, die bei den Bogenspektren im infraroten Spektralgebiet liegen, in das für die Spektroskopie leichter zugängliche, sichtbare oder ultraviolette Spektralgebiet rücken. In den Bergmannserien ist ein ziemlich großer Einfluß des elektrischen Feldes zu erwarten. Es scheint aber, als ob diese Serienlinien betreffs ihres Starkeffekts früher nicht untersucht worden sind. Der größte Effekt des elektrischen Feldes ist im allgemeinen an den Linien der diffusen Nebenserien $2p - nd$ beobachtet worden. Diese Linien, die mit den nahe an ihnen auftretenden Kombinationslinien zusammen Liniengruppen bilden, die mit den Aufspaltungsbildern der Balmerserienlinien des Wasserstoffs betreffs der Größe und des Aussehens vergleichbar sind, erscheinen bei Ne II im äußersten ultravioletten Spektralgebiet. Die Linien der Bergmannserien $3d - nf$ fallen dagegen bei Ne II in das verhältnismäßig langwellige Ultraviolett. Die dem Grenzterm mit der Hauptquantenzahl 3 entsprechenden Wasserstofflinien gehören zu der infraroten sogenannten Paschenserie, die jedoch bisher niemals betreffs ihres Starkeffekts untersucht worden ist, aber deren Aufspaltungen in elektrischen Feldern theoretisch zu berechnen sind. In dem wasserstoffähnlichen Funkenspektrum des Heliums ist die entsprechende Serie die sogenannte Fowlerserie, deren Verhalten im elektrischen Felde vor allem von Foster[1]) studiert worden ist und wenigstens in der „Grobzerlegung" dem Verhalten der Paschenserie des Wasserstoffs ähnlich, aber mit Aufspaltungen

[1]) J. S. Foster, Astrophys. Journ. **62**, 236, 1925.

von halber Größe gefunden worden ist, was in Übereinstimmung mit der Theorie steht. Es wäre zu erwarten, daß im elektrischen Felde an den Linien der Bergmannserien $3d - nf$ Kombinationslinien aufträten, welche zusammen mit den ursprünglichen, verschobenen Linien Gruppen bildeten, die den aufgespaltenen Linien der Fowlerserie durchaus analog wären. Dabei dürften an der kurzwelligen Seite jeder der Linien $3d - 5f$ die einzige Linie $3d - 5g$, an jeder der Linien $3d - 6f$ die zwei Linien $3d - 6g$ und $3d - 6h$ usw. erscheinen, während die Linien $3d - 4f$ ohne Kombinationslinien auftreten dürften. Und in der Tat ist dies auch im ersten Funkenspektrum des Neons (Ne II) zu beobachten, indem die Gesamtheit der Bergmannlinien und der an ihnen auftretenden Kombinationslinien ebensolche mehr oder weniger symmetrische Liniengruppen formen, die vor allem im Neonbogenspektrum an den Linien der diffusen Nebenserien beobachtet sind[1]). Die Bergmannlinien selbst sind im Felde in der Richtung nach größeren Wellenlängen hin verschoben, und die Verschiebungen werden mit wachsender Hauptquantenzahl der Laufterme vergrößert. In den Kombinationslinienserien findet, wenn man in der Reihe steigender Hauptquantenzahlen der Laufterme fortschreitet, erst eine Verschiebung nach kleineren Wellenlängen hin, später vermutlich eine immer mehr wachsende Verschiebung in positiver Richtung statt. Das Auftreten der genannten charakteristischen Liniengruppen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes ermöglicht, den Starkeffekt zur Analyse des komplizierten Spektrums zu benutzen. Ein anderer Vorteil, den im allgemeinen die Verwendung des Starkeffekts zur Serienanalyse bietet, liegt darin, daß gewisse, schwächere Linien im elektrischen Felde sehr viel an Intensität zunehmen.

Die vom elektrischen Felde beeinflußten Linien und die neu auftretenden Kombinationslinien des Neonfunkenspektrums (Ne II) sind in zwei Gruppen verteilt. Die eine Gruppe befindet sich im Wellenlängengebiet zwischen $\lambda\lambda$ 3180 und 2890 Å. In Tabelle 2 sind die beobachteten, vom Felde beeinflußten Linien des normalen Spektrums und die Kombinationslinien innerhalb dieses Spektralgebietes tabuliert. Die maximale Feldstärke, bei der die Messung der Verschiebungen ausgeführt wurde, war 90 kV/cm. Einige der Linien im Wellenlängengebiet 2915 bis 3123 Å sind früher von Ishida beobachtet. An jeder der beeinflußten Linien innerhalb dieses Bereichs tritt höchstens eine, nach kürzeren Wellenlängen hin verschobene Kombinationslinie auf. In der zweiten Gruppe, die Linien

[1]) Siehe z. B. N. Ryde, l. c. (vgl. die Fig. 1, S. 844 in dieser Arbeit).

Tabelle 2.

λ (in Å)	$\nu_{vac.}$ (in cm^{-1})	Δν (in cm^{-1})		Kombination	Kombinationslinien [1]			
					λ (in Å)		Δν (in cm^{-1})	
		p	*s*		*p*	*s*	*p*	*s*
3176,6	31 471	— 12	— 14	$^2P_1 - q_2$	3170,62	3170,74	—	—
3169,35	31 543,2	—	—		—	—	—	—
3160,02	31 636,3	—	—	$^4P_3 - q_2$	—	—	—	—
3148,7 ?	31 750	— 12	— 14	$^4F_3 - p_3$	3146,00	3146,24	+ 12	+ 9,7
3138,06	31 857,7	— 8,7	— 8,8	$^4F_2 - q_2$	3136,32	3136,36	—	—
3124.11	31 999,9	— 9,9	— 9,9	$^2P_2 - n_2$	3121,84	3122,04	+ 9,2	+ 7,2
3115,72	32 086,0	— 9,0	— 9,0	$^2P_2 - n_1''$	3114,72	3115,06	—	—
3098,90	32 260,2	— 8,0	— 8,1	$^4P_3 - l_3$	—	—	—	—
3095,53	32 295,3	— 4,3	— 4,8	$^2D_2 - p_3$	—	—	—	—
3086,64	32 388,3	— 0,9	— 1,5	$^2P_1 - n_2'$?	—	—	—	—
3084,90	32 406,6	— 7,6	— 8,0	$^4F_3 - l_3$	—	—	—	—
3078,5	32 474	—	—	$^2P_1 - n_1''$	—	—	—	—
3075,73	32 503,2	— 5,0	— 5,2	$^2D_3 - p_3$	—	—	—	—
3074,5	32 516	— 10	—		—	—	—	—
3072,68	32 535,6	—	— 9,1	$^2D_3 - q_2$	—	—	—	—
3071,48	32 548,2	— 9,7	— 9,7	$^4P_3 - n_2$	3067,98	3068,49	+ 12,3	+ 6,9
3067,49	32 590,6	—	—	$^4F_5 - o_4$	—	—	—	—
3063,36	32 634,4	— 8,5	— 9,1	$^2F_3 - l_3$	3059,53	3059,84	+ 14,4	+ 11,1
3007,82	33 237,1	— 4,6	— 6,5	$^2D_2 - m$	3002,91	3003,16	—	—
3000,39	33 319,3	— 1,0	— 2,4	$^4F_2 - m$	2998,02	2998,14	—	—
2994,90	33 380,4	— 10,5	— 11,1	$^4D_1 - q_2$	2993,02	2993,22	—	—
2988,93	33 447,0	— 5,9	— 6,2	$^4D_1 - r_1$	—	—	—	—
2986,08	33 478,9	— 9,2	— 10,3	$^4D_2 - q_2$	—	—	—	—
2976,65	33 585,0	— 7,7	— 11,2	$^4D_3 - q_2$	—	—	—	—
2973,03	33 626,0	— 6,3	— 8,3	$^4D_4 - o_4$	—	—	—	—
2972,28	33 634,5	— 3,5	— 5,5	$^4D_4 - p_3$	2967,96	2968,21	—	—
2951,15	33 875,2	— 0,5	— 3,7		—	—	—	—
2940,69	33 995,8	— 5,7	— 7,1	$^2D_3 - m$	—	—	—	—
2922,0	34 213	—	—	$^4D_3 - l_3$	—	—	—	—
2918,8	34 250	—	—		—	—	—	—
2915,23	34 292,6	— 7,9	— 9,1	$^4D_4 - l_3$	—	—	—	—
2897,73	34 499,6	— 6,9	— 8,6	$^4D_3 - n_2'$	—	—	—	—

mit Wellenlängen zwischen λλ 2645 und 2550 Å umfaßt, erscheinen an jeder, vom Felde beeinflußten Linie zwei Kombinationslinien, von welchen die langwelligere gar nicht oder nur sehr wenig beeinflußt ist, während die kurzwelligere nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist. Die Linien dieser Gruppe sind in Tabelle 3 angegeben. Die Verschiebungen sind bei einer Feldstärke von 85 kV/cm gemessen.

Das erste Funkenspektrum des Neons (Ne II) ist zuerst von Merton[2]) beobachtet. Später haben L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin[3])

[1]) Die Wellenlängen der Kombinationslinien sind im Felde (Feldstärke 90 kV/cm) gemessen.

[2]) Th. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) **89**, 447, 1914.

[3]) L. Bloch, E. Bloch u. G. Déjardin, Journ. de phys. **7**, 129, 1926.

Tabelle 3.

λ (in Å)	$\nu_{vac.}$ (in cm^{-1})	$\Delta\nu$ (in cm^{-1})		Kombinationslinien [1]) (λ in Å)			
				$3d - 6g$		$3d - 6h$	
		p	s	p	s	p	s
2644,9	37 797	—	— 19	2643,63	2643,73	—	—
2638,2	37 892	— 19	— 20	2636,81	2636,82	—	—
2636,14	37 923,0	— 29,6	— 29,6	2635,40	2635,40	—	2632,67
2629,88	38 013,3	— 22,4	— 22,4	2629,26	2629,25	—	—
—	—	—	—	2628,46	2628,47	—	2626,33
2623,13	38 111,1	— 25,0	— 24,4	2621,95	2621,92	—	2619,41
2608,68	38 322,1	—	—	—	—	—	—
2588,02	38 628,1	— 19,8	— 20,6	—	2586,28	—	—
2579,9	38 749	—	—	—	—	—	—
2567,22	38 941,0	— 21,5	— 22,0	2565,89	2565,98	—	—
2562,14	39 018,2	— 21,9	— 22,1	2560,71	2560,72	—	2558,02
2557,7	39 085	—	—	—	—	—	—

dieses Spektrum sehr vollständig ausgemessen und ausführliche Wellenlängentabellen mitgeteilt. Die ersten Versuche zur Analyse des komplizierten Spektrums wurden von T. L. de Bruin[2]) und P. Kichlu[3]) gemacht. In einer späteren Arbeit[4]) hat de Bruin teilweise an Hand neuerer Wellenlängenmessungen eine große Anzahl von Linien in ein Multiplettsystem eingeordnet. Ungefähr zu gleicher Zeit erschien eine Untersuchung von H. N. Russell, K. T. Compton und J. C. Boyce[5]), in welcher auf Grund der Wellenlängenangaben in der oben genannten Arbeit von Bloch, Bloch und Déjardin, sowie eigener Aufnahmen des Spektrums im extremen Ultraviolett viele Terme eines Dublett-Quartettsystems angegeben wurden. Die Einordnung der Linien in Multipletts weicht jedoch von derjenigen de Bruins ab. Auch die absoluten Werte der gemeinsamen Terme differieren, und zwar sind die von de Bruin angegebenen Terme ungefähr um 1200 cm^{-1} größer als die von Russell, Compton und Boyce bestimmten. Die ersten Werte werden im folgenden verwendet. Einige weitere Terme, die dem Dublettsystem mit dem Basisterm ^1D angehören, sind von Frisch[6]) entdeckt worden. Ganz kürzlich haben T. L. de Bruin und C. J. Bakker[7]) eine ausführlichere Analyse

[1]) Die Wellenlängen der Kombinationslinien sind im Felde (Feldstärke 85 kV/cm) gemessen.

[2]) T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **44**, 157, 1927.

[3]) P. Kichlu, Proc. Phys. Soc. London **39**, 424, 1927.

[4]) T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **46**, 856, 1928.

[5]) H. N. Russell, K. T. Compton u. J. C. Boyce, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 280, 1928.

[6]) S. Frisch, ZS. f. Phys. **64**, 499, 1930.

[7]) T. L. de Bruin u. C. J. Bakker, ZS. f. Phys. **69**, 19, 1931.

Tabelle 4.

	$^4D_1$	98,3	$^4D_2$	106,3	$^4D_3$	81,1	$^4D_4$
r_1	2 988,93 33 447,0		2 980,2 33 545,0				
66,5							
q_2	2 994,90 33 380,4		2 986,08 33 478,9		2 976,65 33 585,0		
31,9							
p_3			2 988,93 33 447,0		2 979,5 33 552,9		2 972,28 33 634,4
8,6							
o_4					2 980,2 33 545,0		2 973,03 33 626,0

des Spektrums veröffentlicht, in welcher ziemlich vollständig die größeren Terme angegeben werden. Die dem Basisterm ^3P entsprechenden Terme lassen sich in ein Dublett-Quartettsystem einordnen, und jedem der Basisterme ^1S und ^1D entspricht ein Dublettsystem. Im Dublett-Quartettsystem werden sechs multiple $3d$-Niveaus angegeben, von denen je drei dem Dublett- bzw. dem Quartettsystem angehören. Von den $4f$-Niveaus sind drei vierfache, aber nur ein zweifaches bekannt, und höhere Terme sind überhaupt nicht festgestellt worden. Die Kombinationen der $3d$-Terme mit den $4f$-Termen machen die ersten Linien der Bergmannserien aus. Wie zu erwarten war, ist der Einfluß des elektrischen Feldes auf diese Linien schwach und kann bei der von mir benutzten Feldstärke und Dispersion nicht beobachtet werden. Da bis jetzt keine höheren Terme als die $4f$-Terme bekannt sind, sind die Lagen der höheren Bergmannlinien nicht zu berechnen. de Bruin gibt ein Multiplett an [Nr. 11 in seiner Bezeichnung[1])], das Kombinationen zwischen den $3d\,^4D$-Termen und drei anderen Termen, die er r_1, q_2 und p_3 nennt, enthält. Die Linien dieses Multipletts sind von Bloch, Bloch und Déjardin gemessen und als „diffuse" Linien bezeichnet worden. Sie treten auf meinen Spektralaufnahmen auf und sind alle ungefähr gleich stark in Richtung nach größeren Wellenlängen hin verschoben. Es ist sogar möglich, das Multiplett durch Hinzufügung von noch einem Term mit der inneren Quantenzahl 4, o_4, zu ergänzen, so daß das Multiplett als Kombination zweier Quartetterme gedeutet werden kann. Die Tabelle 4 enthält das vollständigere Multiplett. Es berechnen sich die niedrigeren Terme in Tabelle 5.

Die Richtigkeit dieser Zuordnung wird also vom Starkeffekt bestätigt. Es ist aber auch möglich, sie durch zahlreiche andere Kombinationen

[1]) T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **46**, 862, 1928.

zu stützen. So können die neuen Terme auch mit den $3d\,{}^4P$- und $3d\,{}^4F$-Termen kombinieren, und die Tabelle 2 enthält viele Linien dieser Art. Auch sind mehrere Interkombinationen mit den Dublettermen beobachtet und gemessen (siehe Tabelle 2). Es scheint berechtigt anzunehmen, daß auch hier der Einfluß des elektrischen Feldes auf den Grenzterm gering ist, so daß die Verschiebungen der Linien nur den Veränderungen der Laufterme zuzuschreiben sind. Und in der Tat werden die Linien mit gleichem

Tabelle 5.

r_1	q_2	p_3	o_4
18 760,9	18 827,4	18 859,3	18 867,9

Laufterm, wie die Tabelle 2 zeigt, annähernd gleich viel verschoben. An der kurzwelligen Seite jeder der stärksten Linien ist je eine Kombinationslinie beobachtet, die in entgegengesetzter Richtung verschoben ist. Unzweifelhaft sind die im langwelligeren Spektralgebiet ohne Feld auftretenden Linien, die vom Felde beeinflußt werden (siehe Tabelle 2), als $3d - 5f$-Kombinationen, die im Felde neu erscheinenden Linien als Kombinationslinien $3d - 5g$ anzusehen. Außer den vier oben erwähnten $5f$-Termen, die wahrscheinlich dem Termquartett $5f\,{}^4D$ zuzuschreiben sind, erlauben die beobachteten, vom Felde beeinflußten Linien, vier weitere Terme gleicher Art festzustellen (Tabelle 6). Von diesen gehören vermutlich zwei (mit n_2' und n_1'' bezeichnet) dem Dublettsystem an, während die beiden übrigen wahrscheinlich dem Quartettsystem beizumessen sind.

Tabelle 6.

$5f$-Terme				$5g$-Terme			
l_3	n_2'	n_1''	$m_{2,3}$				
18 200,3	17 910,8	17 824,7	17 366,2	18 840	17 898	17 887	17 799

Die im kurzwelligeren Spektralgebiet auftretenden, feldbeeinflußten Linien (Tabelle 3), von welchen jede von zwei Kombinationslinien begleitet ist, sind die nächsthöheren Glieder der Bergmannserien, $3d - 6f$. Bei Abwesenheit von elektrischen Feldern ist die Intensität dieser Linien nicht groß, und viele sind deswegen früher nicht gemessen. Auch enthält die Tabelle 3 nicht alle Linien dieser Art; auf den am stärksten exponierten Platten sind weiter mehrere deutlich sichtbare Linien dieses Typus wahr-

zunehmen, besonders im benachbarten, nach kürzeren Wellenlängen gelegenen Spektralgebiet ($\lambda < 2550$ Å), aber die Intensität ist zu schwach, um eine Ausmessung zu erlauben. Die neu bestimmten Linien sind im allgemeinen gegen die sehr scharfen und mit großer Genauigkeit bekannten Hauptserienlinien des Bogenspektrums gemessen. Das vorliegende Material gestattet nicht, $6f$-Terme mit Sicherheit zu berechnen, und es muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten werden, die vollständige Multiplizität der höheren Terme des ersten Funkenspektrums zu bestimmen.

Herrn Prof. Dr. J. Koch bin ich für sein freundliches Entgegenkommen, mir die ausgezeichnete experimentelle Ausstattung zur Verfügung zu stellen, vielen Dank schuldig. Sowohl dafür als auch für sein Interesse und seine Kritik danke ich ihm herzlichst.

Ich möchte auch an dieser Stelle dem Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund für finanzielle Unterstützung meinen besten Dank sagen.

Lund, Fysiska institutionen, Juni 1931.

Das magnetische Verhalten von Ammoniummanganosulfat-Hexahydrat bei niedrigen Temperaturen.

Von **K. S. Krishnan** in Dacca.

(Eingegangen am 2. Juni 1931.)

Die kürzlich von Jackson und de Haas ausgesprochene Vermutung, daß die magnetischen Momente des Mn^{++}-Ions im Ammoniummanganosulfatkristall sich mit der Richtung ändern, beruht auf Rechenfehlern. In Wirklichkeit verhält sich der genannte Kristall in wesentlich derselben Weise wie andere paramagnetische Kristalle.

Zahlreiche Messungen über die magnetische Suszeptibilität der Einzelkristalle des Siderits ($FeCO_3$) sind von Foëx[1]) ausgeführt worden. Das gleiche hat Jackson[2]) an einigen paramagnetischen Sulfaten und Doppelsulfaten untersucht. Diese Messungen zeigen, daß innerhalb einer weiten Temperaturspanne die drei hauptsächlichen spezifischen Suszeptibilitäten eines paramagnetischen Kristalls durch folgende Gleichungen von Weiss

$$\chi_i = \frac{C}{T - \Theta_i}, \quad i = 1, 2, 3,$$

dargestellt werden können. Diese Gleichungen legen die Auffassung nahe, daß Θ und daher auch das innere Weisssche Feld in dem Kristall für die drei magnetischen Achsen verschiedene Werte annimmt, während die Curiesche Konstante C bei Messungen in den verschiedenen Richtungen dieselbe bleibt. Beide Ergebnisse, die Konstanz von C und die Abhängigkeit des Θ von der Richtung, sind leicht verständlich und waren wohl zu erwarten.

Dagegen lassen die Ergebnisse einiger Messungen an Ammoniummanganosulfat [$MnSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$] bei niedrigen Temperaturen, über die Jackson und de Haas kürzlich berichtet haben[3]), einen ganz anderen Ursprung der magnetischen Anisotropie dieses Kristalls vermuten. Nach ihnen soll die hauptsächliche spezifische Suszeptibilität in diesem Falle durch die Curiesche Relation

$$\chi_i = \frac{C_i}{T}, \quad i = 1, 2, 3,$$

[1]) G. Foëx, Ann. de phys. **16**, 174, 1921.
[2]) L. C. Jackson, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **224**, 1, 1923; **226**, 107, 1927.
[3]) L. C. Jackson u. W. J. de Haas, Proc. Amsterdam **31**, 346, 1928.

dargestellt werden. Das molekulare Feld scheint dabei für alle drei Achsen zu verschwinden, während die Curiesche Konstante eine deutliche Abhängigkeit von der Richtung zeigt. Tatsächlich entsprechen den drei magnetischen Achsen die folgenden Werte: 34,7, 29,4 und 22,2 Weisssche Magnetonen. Daß C mit der Richtung des wirksamen magnetischen Feldes in dem Kristall sich ändern sollte, ist sehr überraschend, vor allem wenn das molekulare Feld verschwindet. Es ist schwer verständlich, weshalb das Verhalten von Ammoniummanganosulfat so wesentlich verschieden sein sollte von dem der anderen Doppelsulfate, die, wie eingangs erwähnt, von Jackson untersucht worden sind. Auch wenn dasselbe Gesetz der Abhängigkeit von der Temperatur bis zur Zimmertemperatur aufrechtzuerhalten wäre, so würde es eine sehr beträchtliche Anisotropie für den Kristall erwarten lassen, da das Maximum der Suszeptibilität mehr als das Doppelte ihres Minimums beträgt, während tatsächlich bei gewöhnlichen Temperaturen der Unterschied zwischen Maximum und Minimum weniger als 1% ihrer absoluten Werte ausmacht[1]).

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, zu denen die Ergebnisse von Jackson und de Haas führen, schien eine neuerliche Berechnung der Hauptsuszeptibilitäten dieses Kristalls auf Grundlage ihrer tatsächlichen experimentellen Daten wünschenswert. Tatsächlich wichen die Ergebnisse einer solchen Nachrechnung stark von denen ab, die die Autoren selbst gegeben haben, obwohl unsere Gleichungen mit den ihrigen identisch waren, woraus man auf einen Fehler in ihrer Berechnung schließen kann. Bei der großen theoretischen Bedeutung der Ergebnisse mag es nicht unangebracht sein, hier die nachberechneten Werte zu geben.

Ammoniummanganosulfat kristallisiert im monoklinen System. In der Tabelle 1 bezeichnen χ_1 und χ_2 die hauptsächlichen spezifischen Suszeptibilitäten in der symmetrischen Ebene des Kristalls, d. h. der b (010)-

Tabelle 1[2]).

T	$\chi_1 \cdot 10^6$	$\chi_2 \cdot 10^6$	$\chi_3 \cdot 10^6$	ψ
20,3$_5^0$ K	627	451	548	— 63° 39′
19,0	678	474	589	— 63 1
17,0	747	539	662	— 63 0
15,0	841	617	748	— 63 27

[1]) I. I. Rabi, Phys. Rev. **29**, 174, 1927.

[2]) Es mag darauf hingewiesen werden, daß die Messungen von Jackson und de Haas einzig und allein die Lage der magnetischen Achsen und die Werte der Hauptsuszeptibilitäten bestimmen, und daß entgegen ihrer eigenen Annahme bei der Deutung ihrer Messungen keinerlei Zweifel obwalten kann.

Ebene, und χ_3 bezeichnet den Wert an der dritten magnetischen Achse, d. h. der b-Achse. Die letzte Spalte der Tabelle gibt den Winkel ψ an, welchen die χ_1-Achse mit der c-Achse bildet, positiv gerechnet im Sinne des *spitzen* Winkels β zwischen der c- und der a-Achse[1]).

Wie aus der letzten Spalte ersichtlich ist, ist der Wert von ψ praktisch bei allen Temperaturen derselbe, d. h. die Lage der magnetischen Achsen ist unabhängig von der Temperatur: ein Ergebnis, das mit den Beobachtungen Jacksons an anderen Doppelsulfaten übereinstimmt.

Was nun die Werte der Hauptsuszeptibilitäten anlangt, so zeigt eine kleine Rechnung, daß sie durch die Gleichungen

$$\chi_i = \frac{C}{T - \Theta_i}$$

dargestellt werden können, also auf dieselbe Weise wie bei den anderen Kristallen, wo C die gleiche Konstante für alle Achsen ist. In der Tat ergibt sich für diesen Kristall 0,0112 als Wert von C, was einem Wert von 29,4 Weissschen Magnetonen entsprechen würde. (Bei den Temperaturen der vorliegenden Messungen kann die Korrektur für den Diamagnetismus des Moleküls vernachlässigt werden.) Dieser Wert ist genau der gleiche wie jener, den Cabrera[2]) bei Messungen von Mangano-Nitrat-, -Sulfat-, -Chloridlösungen erhalten hat. Ferner ist es interessant, daß das Moment des Mn^{++}-Ions, wenn wir nur die Drehmomente der fünf Elektronen in den äußersten unvollständigen Schalen in Betracht ziehen, $4{,}97 \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}+1\right)} = 29{,}4$ Weisssche Magnetonen beträgt, was vollständig mit dem oben erwähnten Wert übereinstimmt.

Was Θ anlangt, so sind seine Werte aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

T	Θ_1	Θ_2	Θ_3
20,3$_5$° K	2,5	— 4,6	0
19,0	2,5	— 4,6	0
17,0	2,0	— 3,8	0
15,0	1,7	— 3,2	0

Man sieht, daß die Werte von Θ_1 und Θ_2 nur für die ersten beiden Temperaturen konstant sind, dann aber zahlenmäßig heruntergehen, wenn

[1]) Wir verwenden ψ in der gleichen Weise wie Jackson und de Haas; gewöhnlich berechnet man allerdings ψ positiv im Sinne des *stumpfen* Winkels β. (Siehe W. Finke, Ann. d. Phys. **31**, 149, 1910.)

[2]) B. Cabrera, Journ. de phys. (6) **3**, 443, 1922.

wir zu niederen Temperaturen fortschreiten. Auch hierin wieder ähnelt es anderen paramagnetischen Kristallen, die den gleichen Typ „Kryomagnetischer Anomalie" bei niederen Temperaturen zeigen.

Ammoniummanganosulfat verhält sich also durchaus in wesentlich derselben Weise wie andere paramagnetische Kristalle, und wir haben keinen experimentellen Beweis für die Annahme, daß die magnetischen Momente des Ions in dem Kristall sich mit der Richtung ändern, wie dies der Artikel von Jackson und de Haas nahezulegen scheint.

Dacca, Physikalisches Laboratorium der Universität, 11. Mai 1931.

Die verallgemeinerten Kugelfunktionen und die Wellenfunktionen eines Elektrons im Felde eines Magnetpoles.

Von **Ig. Tamm** in Moskau, zurzeit in Cambridge.

(Eingegangen am 26. Juni 1931.)

Im Anschluß an die von Dirac neuerdings angegebene Wellengleichung eines Elektrons im Felde eines isolierten Magnetpols werden die Eigenschaften der durch die Gleichung (3) definierten verallgemeinerten Kugelfunktionen (V. K. F.) untersucht. Im Spezialfalle $n = 0$ erhält man die gewöhnlichen Kugelfunktionen. — § 1. Physikalische Fragestellung. — § 2. Die Eigenwerte und die Aufzählung der V. K. F. — § 3. Verschiedene Darstellungen der V. K. F. — § 4. Singularitäten. — § 5. Die V. K. F. sind bis auf eine gemeinsame Phase drehinvariant. — § 6. Normierung. — § 7. Eigenfunktionen des Elektrons.

Im § 1 wird die physikalische Fragestellung angedeutet, die zur Entstehung der Note geführt hat; im übrigen werden wir uns eigentlich mit einer rein mathematischen Frage beschäftigen.

§ 1. Physikalische Fragestellung. Dirac[1]) hat kürzlich gezeigt, daß quantenmechanisch die Existenz isolierter magnetischer Pole im Gegensatz zu der klassischen Elektrodynamik zugelassen ist, wobei aber die Ladung oder die Stärke μ eines Magnetpoles ein ganzes Vielfaches der magnetischen Elementarladung μ_0:

$$\mu = n\mu_0; \quad \mu_0 = \frac{ch}{4\pi e} \tag{1}$$

sein muß (e ist die elektrische Elementarladung, n eine ganze Zahl).

Die Wellengleichung eines Elektrons im Felde eines ruhenden Magnetpoles von der Stärke $\mu = n\mu_0$ (ohne Spinkorrektion) lautet nach Dirac[2])

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \overset{*}{\triangle} \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0, \tag{2}$$

wobei

$$\overset{*}{\triangle} \psi = \frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\sin\Theta\frac{\partial\psi}{\partial\Theta} + \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{in}{1+\cos\Theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} - \frac{n^2}{4}\frac{(1-\cos\Theta)}{(1+\cos\Theta)}\psi \tag{3}$$

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc., im Erscheinen. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Dr. P. A. M. Dirac für die Überlassung des Manuskriptes sowie für die Anregung zu der vorliegenden Note meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[2]) Nach der Aufspaltung einer nicht integrierbaren Phase β, vgl. Dirac, l. c.

ist. Der Ursprung der Polarkoordinaten r, Θ, φ soll dabei mit dem Magnetpol zusammenfallen; die Richtung der Polarachse bleibt willkürlich.

Spaltet man die Eigenfunktion ψ in drei Faktoren

$$\psi = R(r)\, Y(\Theta, \varphi); \quad Y(\Theta, \varphi) = P(\Theta)\, e^{i m \varphi}, \tag{4}$$

wobei m ersichtlich ganzzahlig sein muß, so erhält man nach Separation der Variablen:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r} + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right) R = 0, \tag{5}$$

$$\frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\sin\Theta\frac{\partial P}{\partial\Theta} + \left[\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\Theta} - \frac{n\,m}{1+\cos\Theta} - \frac{n^2(1-\cos\Theta)}{4\,(1+\cos\Theta)}\right] P = 0, \tag{6}$$

wobei λ einen Eigenwert der Gleichung (6) bezeichnet und

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} = \frac{2\pi m v}{h} = \frac{2\pi}{L} \tag{7}$$

ist (L ist die der Energie E entsprechende de Broglie-Wellenlänge im feldfreien Raume; die Elektronenmasse und die „magnetische" Quantenzahl sind mit demselben Buchstaben m bezeichnet!). Das Auftreten der imaginären Einheit i in (3) hindert, $e^{i m \varphi}$ in (4) etwa durch $\sin m\varphi$ oder $\cos m\varphi$ zu ersetzen, wenn $n \neq 0$ ist.

§ 2. Die Eigenwerte und die Aufzählung der verallgemeinerten Kugelfunktionen. Im folgenden werden wir uns hauptsächlich mit den Eigenfunktionen der Gleichung (3) beschäftigen, die im Spezialfalle $n = 0$ mit der bekannten Gleichung der gewöhnlichen Kugelfunktionen übereinstimmt. Im allgemeinen Falle (n eine beliebige ganze Zahl) werden wir diese Eigenfunktionen entsprechender als „verallgemeinerte Kugelfunktionen" (V. K. F.) bezeichnen. Übrigens können wir uns im folgenden auf den Fall $n \geqq 0$ beschränken, denn ein gleichzeitiges Wechseln des Vorzeichens von n und m ändert die Gleichung (6) nicht.

Führt man statt Θ die Variable

$$z = 1 + \cos\Theta \tag{8}$$

ein[1]), so erhält man aus (6)

$$(2z - z^2)\, P'' + 2\,(1-z)\, P' + \left(\lambda - \frac{\left[m + \frac{n}{2}(2-z)\right]^2}{2z - z^2}\right) P = 0, \tag{9}$$

[1]) Die Einführung dieser Hilfsvariablen statt der üblichen $x = \cos\Theta$ hat den Vorzug, daß man auch im Falle $n > 0$ eine zwei- (und nicht drei-) gliedrige Rekursionsformel für die Koeffizienten des Polynoms ${}^{r}V_l^m$ (vgl. unten) erhält.

wo die Akzente die Differentiation nach z bedeuten. Diese Gleichung hat die (außerwesentlichen) Singularitäten $z = 0$, $z = 2$ und $z = \infty$. Für die Stelle $z = 0$ erhält man die charakteristische Gleichung

$$\alpha(\alpha - 1) + \alpha - \left(\frac{m+n}{2}\right)^2 = 0, \text{ also } \alpha = \pm\frac{n+m}{2}.$$

Für die Stelle $z = 2$ ergibt sich dagegen nach der Substitution $t = 2 - z$ die charakteristische Gleichung

$$\beta(\beta - 1) + \beta - \frac{m^2}{4} = 0, \text{ also } \beta = \pm\frac{m}{2}.$$

Die Entwicklung des im Bereich $-1 \leqq \cos\Theta \leqq +1$, also $0 \leqq z \leqq 2$ stetigen Funktionenzweiges muß somit an der Grenze $z = 0$ bzw. $z = 2$ mit den positiven Exponenten $\frac{1}{2}|n+m|$ bzw. $\frac{1}{2}|m|$ beginnen. Wir bezeichnen den Absolutwert von $n + m$ bzw. von m mit s bzw. M:

$$|n+m| = s, \qquad |m| = M \tag{10}$$

und setzen

$$P(\Theta) = {}^{n}P^{m}_{(z)} = 2^{-\frac{s+M}{2}} z^{\frac{s}{2}} (2-z)^{\frac{M}{2}} {}^{n}V^{m}(z). \tag{11}$$

Für ${}^{n}V^{m}$ ergibt sich durch Umrechnung von (9) die Gleichung

$$(2z - z^2)V'' + [2(1+s) - z(2+s+M)]V' + \left[\lambda - \frac{(s+M)(1+M) + nm}{2}\right]V = 0, \tag{12}$$

wo die Indizes n und m bei V fortgelassen sind.

Diese Gleichung läßt sich integrieren durch den Ansatz

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k; \tag{13}$$

für die Koeffizienten a_k ergibt sich aus (12) die Rekursionsformel

$$2(k+1)(k+s+1)a_{k+1} = -\left[\lambda - k(k+s+M+1) - \frac{(s+M)(1+M)+nm}{2}\right]a_k. \tag{14}$$

Soll die Reihe (13) mit einem gewissen Gliede $k = l$ abbrechen, so muß ersichtlich

$$\lambda = l(l+s+M+1) + \frac{(s+M)(1+M)+nm}{2} \tag{15}$$

sein. Ist dagegen diese Bedingung nicht erfüllt, so divergiert die unendliche Reihe (13) bei $z = 2$, wie leicht einzusehen ist. Somit sind die Eigenwerte der Gleichung (6) durch (15) bestimmt.

Der Ausdruck (15) läßt sich vereinfachen, wenn man die durch

$$p = \sqrt{\lambda + \frac{1+n^2}{4}} - \frac{1+n}{2}$$

definierte positive ganze Zahl p ($p \geqq 0$) einführt:

$$\lambda = \left(p + \frac{1+n}{2}\right)^2 - \frac{1+n^2}{4} = p\,(p+1+n) + \frac{n}{2}. \tag{16}$$

Unterscheidet man nämlich die drei Fälle

$$\text{A)}\ m \geqq 0, \qquad \text{B)}\ -n \leqq m < 0 \qquad \text{und} \qquad \text{C)}\ m < -n$$

und bemerkt, daß die Zahl $s = |n+m|$ in diesen Fällen beziehungsweise die Werte

$$\text{A)}\ s = n + M, \qquad \text{B)}\ s = n - M, \qquad \text{C)}\ s = M - n$$

annimmt (immer vorausgesetzt, daß $n \geqq 0$ ist!), so erhält man aus (15) nach einer einfachen Rechnung

$$\left.\begin{aligned}
&\text{A)} \quad m \geqq 0; \quad \lambda + \frac{1+n^2}{4} = \left(l + M + \frac{1+n}{2}\right)^2; \ p = l + M \\
&\text{B)} \ -n \leqq m < 0; \ \lambda + \frac{1+n^2}{4} = \left(l + \frac{1+n}{2}\right)^2; \ p = l, \\
&\text{C)} \quad m < -n; \ \lambda + \frac{1+n^2}{4} = \left(l + M + \frac{1-n}{2}\right)^2; \ p = l + M - n.
\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Insbesondere ergibt (16) im Spezialfalle $n = 0$ die bekannten Eigenwerte der gewöhnlichen Kugelfunktionen:

$$(n = 0) \qquad \lambda = p\,(p+1), \qquad p = l + M = 0, 1, 2, \ldots$$

Die Zahl der verschiedenen V. K. F., die einem vorgegebenen Eigenwerte $\lambda = p\,(p+n+1) + n/2$ (bei vorgegebenem n) entsprechen, ist gleich

$$2p + n + 1. \tag{18}$$

Es gibt nämlich gemäß (17) im Falle A bzw. im Falle C $p+1$ bzw. p verschiedene Kombinationen der Zahlen l und m, die dem vorgegebenen Wert von p entsprechen, und im Falle B n mögliche Werte der Zahl m.

Die Nummer p des Eigenwertes λ werden wir öfters als die azimutale Quantenzahl bezeichnen, was dem üblichen Gebrauch in der Quantentheorie entspricht.

§ 3. Verschiedene Darstellungen der V. K. F. Setzt man (15) in (14) ein, so ergibt sich für die Koeffizienten a_k des Polynoms l-ten Grades ${}^nV_l^m(z)$ die Rekursionsformel:

$$a_{k+1} = -\frac{(l-k)\,(l+s+M+k+1)}{2\,(k+1)\,(s+k+1)}\,a_k,$$

mit deren Hilfe die a_k leicht bestimmt werden können, so daß man endgültig (bei einer gewissen willkürlichen Festlegung des Wertes von a_0) den folgenden Ausdruck für das durch (11) definierte Polynom l-ten Grades bekommt:

$$ {}^{n}V_l^m(z) = \sum_{k=0}^{k=l} \frac{(-1)^{l-k}(l+s+M+k)!}{2^k\, k!\,(s+k)!\,(l-k)!}\, z^k. \tag{19} $$

Diese Gleichung kann folgendermaßen umgeformt werden:

$$ {}^{n}V_l^m(z) = \frac{1}{2^l (l+s)!}\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^{l+s+M} (z-2)^{l+s} z^{l+M}. \tag{20} $$

Gleichung (20) ergibt nämlich:

$$ {}^{n}V_l^m(z) = \frac{1}{2^l\,(l+s)!}\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^{l+s+M} \sum_{t=0}^{l+s} \frac{(l+s)!\,(-2)^{l+s-t}}{t!\,(l+s-t)!}\, z^{l+M+t} $$

$$ = \frac{1}{2^l} \sum_{t=s}^{l+s} \frac{(-2)^{l+s-t}(l+M+t)!}{t!\,(l+s-t)!\,(t-s)!}\, z^{t-s}, $$

was mit (19) übereinstimmt, wenn man $t-s=k$ setzt.

Führt man endlich in (11) und (20) statt z die Variable

$$ x = \cos\Theta = z-1 \tag{21} $$

ein, so ergibt sich

$$ {}^{n}P_l^m(x) = \left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{s}{2}} \left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{M}{2}} {}^{n}V_l^m(x), \tag{22} $$

$$ {}^{n}V_l^m(x) = \frac{1}{2^l\,(l+s)!}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^{l+s+M} (x-1)^{l+s}(x+1)^{l+M}. \tag{23} $$

Insbesondere ergibt sich im Falle $n=0$, also $s=M$

$$ {}^{0}P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{M/2}}{2^{l+M}\,(l+M)!}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^{l+2M} (x^2-1)^{l+M}, $$

was mit dem bekannten Ausdruck der gewöhnlichen Kugelfunktionen übereinstimmt. Man muß nämlich beachten, daß bei uns der untere Index bei ${}^{n}P_l^m$ nicht, wie es in der Theorie der Kugelfunktionen üblich ist, die Nummer p des entsprechenden Eigenwertes $\lambda = p(p+1)$ $(n=0)$, sondern die Ordnung l des Polynoms ${}^{n}V_l^m$ bezeichnet[1]).

§ 4. Singularitäten. Die V. K. F. $Y(\Theta, \varphi)$ kann auf Grund von (4), (21) und (22) auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$ {}^{n}Y_l^m(\Theta,\varphi) = \left(\cos\frac{\Theta}{2}\right)^s \left(\sin\frac{\Theta}{2}\right)^M e^{im\varphi}\, {}^{n}V_l^m(\cos\Theta). \tag{24} $$

[1]) Im Falle $n=0$ gilt $p = l+M$.

Es gibt also auf der Kugelfläche im allgemeinen zwei isolierte Knotenpunkte $\Theta = 0$ und $\Theta = \pi$ der Funktion Y, in welchen Y wie Θ^N bzw. wie $(\pi - \Theta)^s$ verschwindet[1]). Nur in dem Falle $n = m = 0$ gibt es keinen isolierten Knotenpunkt.

Betrachten wir nun die vollständige Wellenfunktion des Elektrons. Sie läßt sich nach Dirac (l. c.) in eine Summe von Gliedern von der Form

$$\psi' = e^{i\beta_n}\psi = e^{i\beta_n} R(r)\,{}^nY_l^m(\Theta, \varphi) \tag{25}$$

zerlegen, wo β_n eine nicht integrierbare Phase ist, deren Änderung beim Durchlaufen einer geschlossenen Kurve proportional dem Raumwinkel ist, unter welchem diese Kurve aus dem Punkte $r = 0$ gesehen wird. Und zwar soll diese Änderung gegen Null bzw. gegen $2\pi n$ streben, wenn die Kurve gegen den Punkt $\Theta = 0$ bzw. $\Theta = \pi$ zusammengezogen wird. Somit ist das Verhalten der Phase β_n auf dem Strahl $\Theta = \pi$ singulär. Dementsprechend verschwindet die Funktion Y auf diesem Strahl wie $(\pi - \Theta)^n$, wenn $m = 0$ ist $(s = n)$: man hat also eine n-fache Knotenlinie $\Theta = \pi$, die in dem Magnetpol $\mu = n\mu_0$ endet (vgl. Dirac, l. c.). Ist dagegen $m \neq 0$, so ändert sich die gesamte Phase $\beta_n + m\varphi$ beim Umkreisen des Strahles $\Theta = \pi$ um $2\pi(n + m)$ und um $2\pi m$ beim Umkreisen des Strahles $\Theta = 0$[2]); dementsprechend hat die Wellenfunktion ψ' eine $s = |n + m|$-fache Knotenlinie $\Theta = \pi$ und eine $M = |m|$-fache Knotenlinie $\Theta = 0$.

Dies Ergebnis kann dahin zusammengefaßt werden, daß man allgemein eine Superposition zweier Knotenlinien hat: einer $|m|$-fachen, die entlang der Polarachse von $-\infty$ nach $+\infty$ läuft und somit im Unendlichen geschlossen ist, und einer $|(n + m) - m| = n$-fachen Knotenlinie $\Theta = \pi$, die in dem Magnetpol $n\mu_0$ endigt.

§ 5. Die V. K. F. sind bis auf eine gemeinsame Phase drehinvariant. Wenn $n \neq 0$ ist, so ist die Gleichung (3) nicht drehinvariant, weil die Richtung der Polarachse ausgezeichnet ist. Deshalb läßt sich der aus der Theorie der Kugelfunktionen bekannte Satz:

$${}^0Y_p^m(\Theta, \varphi) = \sum_{u=-p}^{p} c_u\,{}^0Y_p^u(\Theta', \varphi') \tag{26}$$

---

[1]) Das Polynom ${}^nV_l^m(\cos\Theta)$ ist dagegen, wie aus (23) leicht einzusehen ist, bei $\Theta = 0$ und $\Theta = \pi$ von Null verschieden. Seine Nullstellen sind somit, wenn überhaupt vorhanden, keine isolierten Punkte, sondern Kreise auf der Einheitskugel.

[2]) Es ist dabei ausschlaggebend, daß bei $n \neq 0$ der Faktor $e^{im\varphi}$ in (24) nicht durch $\sin m\varphi$ oder $\cos m\varphi$ ersetzt werden kann, weil die Funktionen $e^{im\varphi}$ und $e^{-im\varphi}$, oder eigentlich die Funktionen ${}^nY_l^m$ und ${}^nY_l^{-m}$ verschiedenen Eigenwerten λ entsprechen.

(c_u konstante Koeffizienten, Θ' und φ' die transformierten Polarkoordinaten) auf den Fall $n \neq 0$ nicht übertragen. Wir werden aber sofort den folgenden allgemeineren Satz beweisen:

$$ {}^nY_p^m(\Theta, \varphi) = e^{i n \chi} \sum_{u=-(p+n)}^{p} c_u \, {}^nY_p^u(\Theta', \varphi), \tag{27} $$

wo die Phase $\chi(\Theta, \varphi, \Theta', \varphi')$ von den Zahlen n, p, m unabhängig ist und wo im Gegensatz zu den Bezeichnungen in allen anderen Paragraphen der untere Index von ${}^nY_p^m$ nicht den Grad l des Polynoms ${}^nV_l^m$, sondern die azimutale Quantenzahl p angibt. Insbesondere folgt aus (27), daß die in den V. K. F. hermitisch-quadratischen Ausdrücke in folgendem Sinne des Wortes „drehinvariant" sind:

$$ {}^n\bar{Y}_{p'}^{m'}(\Theta, \varphi) \, {}^nY_p^m(\Theta, \varphi) = \sum_{u,v=-(p+n)}^{p} \bar{c}'_v c_u \, {}^n\bar{Y}_{p'}^{v}(\Theta', \varphi') \, {}^nY_p^u(\Theta', \varphi'). \tag{27'} $$

Da in der Quantenmechanik die Multiplikation aller Eigenfunktionen mit einem gemeinsamen integrierbaren Phasenfaktor vollkommen belanglos ist[1]), so ist, physikalisch gesprochen, nur die der Gleichung (27) entsprechende Art der Drehinvarianz wirklich von Bedeutung, dagegen die der Gleichung (26) entsprechende sozusagen überflüssig.

Der Satz (27) ist der Behauptung äquivalent, daß, wenn f eine Eigenfunktion der Gleichung [vgl. Gleichung (3)]

$$ \triangle^* f = -\lambda f $$

ist, die Funktion $f' = e^{-in\chi} f$ der entsprechenden Gleichung in *transformierten* Koordinaten genügt:

$$ \triangle^{*'} e^{-in\chi} f = \triangle^{*'} f' = \frac{1}{\sin\Theta'} \frac{\partial}{\partial \Theta'} \sin\Theta' \frac{\partial f'}{\partial \Theta'} + \frac{1}{\sin^2\Theta'} \frac{\partial^2 f'}{\partial \varphi'^2} $$
$$ + \frac{in}{1+\cos\Theta'} \frac{\partial f'}{\partial \varphi'} - \frac{n^2}{4} \frac{(1-\cos\Theta')}{(1+\cos\Theta')} f' = -\lambda f'. $$

Beweis dieser Behauptung. Ist Θ_0 der Winkel zwischen der ursprünglichen und der transformierten Polarachse, und nimmt man der Einfachheit

---

[1]) Da der Gradient der nicht integrierbaren Phase β [vgl. (28)] proportional dem Vektorpotential $\boldsymbol{A}$ des elektromagnetischen Feldes ist (vgl. Dirac, l. c.), so ist die Multiplikation der Wellenfunktionen $\psi' = \psi e^{i\beta}$ mit einem *integrierbaren* Faktor $e^{in\chi}$ der Transformation

$$ \boldsymbol{A} \to \boldsymbol{A} + n a \operatorname{grad} \chi $$

äquivalent, wo a eine gewisse Konstante ist. Diese Transformation ist aber bekanntlich physikalisch belanglos.

halber an, daß die Meridiankreise $\varphi = 0$ und $\varphi' = 0$ zusammenfallen[1]), so gilt bekanntlich

$$\cos\Theta' = \cos\Theta_0\cos\Theta + \sin\Theta_0\sin\Theta\cos\varphi,$$
$$\sin\varphi'\sin\Theta' = \sin\varphi\sin\Theta.$$

Es genügt offenbar, statt der allgemeinen eine infinitesimale Koordinatentransformation ($\Theta_0 \to 0$) zu betrachten. Wir behalten dementsprechend im folgenden nur die Terme von höchstens erster Ordnung in Θ_0 und finden:

$$\cos\Theta' = \cos\Theta + \Theta_0\sin\Theta\cos\varphi, \qquad \sin\Theta' = \sin\Theta - \Theta_0\cos\Theta\cos\varphi,$$
$$\sin\varphi' = \sin\varphi + \Theta_0\cdot\operatorname{ctg}\Theta\cdot\sin\varphi\cdot\cos\varphi, \quad \cos\varphi' = \cos\varphi - \Theta_0\cdot\operatorname{ctg}\Theta\cdot\sin^2\varphi$$

oder

$$e^{i\Theta'} = e^{i\Theta}(1 - i\Theta_0\cos\varphi) = e^{i(\Theta - \Theta_0\cos\varphi)},$$
$$e^{i\varphi'} = e^{i\varphi}(1 + i\Theta_0\cdot\operatorname{ctg}\Theta\cdot\sin\varphi) = e^{i(\varphi + \Theta_0\operatorname{ctg}\Theta\cdot\sin\varphi)}$$

und somit

$$\Theta' = \Theta - \Theta_0\cos\varphi, \qquad \varphi' = \varphi + \Theta_0\cdot\operatorname{ctg}\Theta\cdot\sin\varphi.$$

Eine elementare, wenn auch etwas langwierige Rechnung ergibt nun

$$\triangle^* f = \triangle^{*\prime} f + \frac{in\Theta_0}{1+\cos\Theta'}\left(\frac{\cos\varphi'}{\sin\Theta'}\frac{\partial f}{\partial\varphi'} + \sin\varphi'\frac{\partial f}{\partial\Theta'}\right) - \frac{n^2\Theta_0(1-\cos\Theta')\cos\varphi'}{2\sin\Theta'(1+\cos\Theta')}f.$$

Andererseits berechnet man leicht, daß

$$e^{in\Theta_0\sigma}\triangle^{*\prime}e^{-in\Theta_0\sigma}f = \triangle^{*\prime}f - in\Theta_0\left\{2\frac{\partial\sigma}{\partial\Theta'}\frac{\partial f}{\partial\Theta'} + \frac{2}{\sin^2\Theta'}\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi'}\frac{\partial f}{\partial\varphi'}\right\}$$
$$- in\Theta_0\left\{\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Theta'^2} + \operatorname{ctg}\Theta'\frac{\partial\sigma}{\partial\Theta'} + \frac{1}{\sin^2\Theta'}\frac{\partial^2\sigma}{\partial\varphi'^2}\right\}f + \frac{n^2\Theta_0}{1+\cos\Theta'}\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi'}f.$$

Es ist leicht einzusehen, daß die rechten Seiten dieser Gleichungen übereinstimmen, wenn

$$\sigma = \frac{\sin\Theta'\sin\varphi'}{2(1+\cos\Theta')} = \frac{1}{2}\cdot\operatorname{tg}\frac{\Theta'}{2}\cdot\sin\varphi' \tag{28}$$

gesetzt wird. Mit diesem Wert von σ ergibt sich also

$$\triangle^* f = e^{in\Theta_0\sigma}\triangle^{*\prime}e^{-in\Theta_0\sigma}f,$$

was der zu beweisenden Behauptung äquivalent ist (man setze $\chi = \Theta_0\sigma$).

Will man endlich den Wert der Funktion χ für den Fall einer endlichen Transformation bestimmen, so verfährt man am einfachsten etwa in der

---

[1]) Eine Drehung des Koordinatennetzes um die Polarachse ändert selbstverständlich die Gleichung (3) nicht.

folgenden Weise. Im Falle $n = 1$, $p = 0$ gibt es gemäß (18) zwei verschiedene V. K. F., nämlich

$$ {}^1Y_0^0 = \sqrt{\frac{1+\cos\Theta}{2}} \text{ und } {}^1Y_0^{-1} = \sqrt{\frac{1-\cos\Theta}{2}}\, e^{-i\varphi}. $$

Weiter gilt (vgl. das Additionstheorem der gewöhnlichen K. F.!)

$$ {}^1Y_0^0(\Theta) = e^{i\chi} \sum_{m=-1}^{0} {}^1\widetilde{Y}_0^m(\Theta_0, \varphi_0)\, {}^1Y_0^m(\Theta', \varphi'), $$

was mittels direkter Berechnung des Absolutbetrages der rechten Seite leicht zu beweisen ist. Setzt man endlich den imaginären Teil der rechten Seite gleich Null, so erhält man

$$ \operatorname{tg}\chi = \frac{\sin\varphi'}{\operatorname{ctg}\dfrac{\Theta_0}{2}\operatorname{ctg}\dfrac{\Theta'}{2} + \cos\varphi'}. \tag{29} $$

Im Falle einer infinitesimalen Transformation stimmt dieser Wert von χ mit $\Theta_0\sigma$ überein [Gleichung (28)], wie es sein muß. Da, wie bewiesen, in diesem Falle die Phase $\chi = \Theta_0\sigma$ von n, p und m unabhängig ist, so wird auch im Falle einer endlichen Transformation die Gleichung (29) unabhängig von n, p und m gelten.

§ 6. Normierung. Der durch

$$ ({}^nN_l^m)^{-2} = \int_{-1}^{+1} ({}^nP_l^m(x))^2\, dx \tag{30} $$

definierte Normierungsfaktor der V. K. F. läßt sich leicht unter Anwendung partieller Integration berechnen. Nach (22) und (23) ergibt sich nämlich

$$ ({}^nN_l^m)^{-2} = \frac{1}{2^{2l+s+M}[(l+s)!]^2} \int_{-1}^{+1} dx (1+x)^s (1-x)^M \left[\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^{l+M+s} (x-1)^{l+s}(x+1)^{l+M}\right]^2 $$

$$ = \frac{(-1)^{l+M+s}}{2^{2l+s+M}[(l+s)!]^2} \int_{-1}^{+1} dx (x-1)^{l+s}(x+1)^{l+M} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^{l+M+s} \left\{(1+x)^s(1-x)^M \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^{l+M+s} (x-1)^{l+s}(x+1)^{l+M}\right\}, $$

also

$$ ({}^nN_l^m)^{-2} = \frac{(-1)^{l+s}(2l+s+M)!\,(l+s+M)!}{2^{2l+s+M}[(l+s)!]^2\, l!} \int_{-1}^{+1} dx\, (x-1)^{l+s}(x+1)^{l+M} \tag{31} $$

Man betrachte nun die Größe

$$ b_{\alpha,\beta} = \int_{-1}^{+1} (x-1)^\beta (x+1)^\alpha dx = \left[\frac{(x-1)^\beta (x+1)^{\alpha+1}}{\alpha+1}\right]_{x=-1}^{x=+1} - \frac{\beta}{\alpha+1} \int_{-1}^{+1} dx (x-1)^{\beta-1}(x+1)^{\alpha+1}. \tag{32} $$

Es gilt ersichtlich

$$b_{\alpha,\beta} = -\frac{\beta}{\alpha+1}\, b_{\alpha+1,\beta-1} = \frac{(-1)^\beta \beta!}{(\alpha+1)(\alpha+2)\dots(\alpha+\beta)}\, b_{\alpha+\beta,0},$$

und da

$$b_{\alpha+\beta,0} = \int_{-1}^{+1} (x+1)^{\alpha+\beta}\, dx = \frac{2^{\alpha+\beta+1}}{\alpha+\beta+1}$$

ist, so erhält man

$$b_{\alpha,\beta} = \frac{(-1)^\beta \beta!\,\alpha!}{(\alpha+\beta+1)!}\, 2^{\alpha+\beta+1}. \tag{32'}$$

Unter Berücksichtigung von (32) und (32') ergibt die Gleichung (31) ($\alpha = l+M$, $\beta = l+s$):

$$({}^nN_l^m)^{-2} = \frac{2\cdot(l+s+M)!\,(l+M)!}{(2l+s+M+1)\,(l+s)!\,l!}. \tag{33}$$

Insbesondere erhält man im Falle $n=0$ den bekannten Ausdruck

$$({}^0N_l^m)^{-2} = \frac{2}{2(l+M)+1}\cdot\frac{(l+2M)!}{l!} = \frac{2}{2p+1}\cdot\frac{(p+M)!}{(p-M)!}.$$

Wie leicht einzusehen ist, sind die V. K. F. ${}^nY_l^m(\Theta,\varphi)$ zueinander hermitisch-orthogonal (bei fixiertem n).

§ 7. Eigenfunktionen des Elektrons. Diejenige Lösung der Gleichung (5) für den radialen Bestandteil der Wellenfunktion, die im Punkte $r=0$ endlich bleibt, lautet bekanntlich

$$R(r) = \frac{1}{\sqrt{kr}}\, J_{\sqrt{\lambda+1/4}}(kr). \tag{34}$$

Die Ordnung $\sqrt{\lambda+\frac{1}{4}}$ der Besselschen Funktion J ist gemäß (16) gleich

$$\sqrt{\lambda+\frac{1}{4}} = \sqrt{\left(p+\frac{1+n}{2}\right)^2 - \frac{n^2}{4}} = \sqrt{\left(p+n+\frac{1}{2}\right)\left(p+\frac{1}{2}\right)},$$

wo die azimutale Quantenzahl p als Funktion von n, l und m durch (17) definiert ist.

Die vollständige Lösung der Wellengleichung (2) lautet also gemäß (4)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{kr}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} c_{l,m}\, J_{\sqrt{(p+n+1/2)(p+1/2)}}(kr)\, {}^nP_l^m(\Theta)\, e^{i m\varphi}, \tag{35}$$

wo $c_{l,m}$ willkürliche Konstanten sind.

(Aus dem Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M.)

Zur Teilabsorption von Röntgenstrahlung.

Von **Max Bötzkes** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 2. Juli 1931.)

Es wurde der von B. B. Ray angegebene Effekt der Teilabsorption von Röntgenstrahlen unter verschiedenen Bedingungen nachgeprüft und Berechnungen angestellt über die günstigste Absorberdicke. Kein Versuch führte zu einem positiven Resultat. Die Berechnung ergibt, daß die Wahrscheinlichkeit eines Teilabsorptionsprozesses in Kohlenstoff bei Anregung mit Cu $K\alpha_1$ mindestens 10^3mal geringer ist als die eines normalen photoelektrischen Absorptionsprozesses.

Nach einer Mitteilung von B. B. Ray[1]) treten beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch einen Absorber neben den primären Linien noch modifizierte Linien auf, deren Abstände von den anregenden Linien in Energiewerten umgerechnet gerade solchen Beträgen entsprechen, die nötig sind, um ein Elektron aus der K- bzw. L-Schale des Atoms bis an seine Peripherie zu befördern.

Da inzwischen Mitteilungen von I. M. Cork[2]), G. A. Lindsay[3]), I. H. van der Tuuk[4]), O. Berg und W. Ernst[5]) erschienen sind, die alle über negative Resultate berichten, scheint es angebracht, auch über die eigenen Versuche zu berichten.

Die durchgelassene Strahlung wurde mit einem in der Institutswerkstatt nach dem Prinzip von Siegbahn hergestellten Vakuumspektrographen, der als Analysator einen Steinsalzkristall besitzt, spektral zerlegt. Die Dispersion des Spektrographen betrug 13,3 X-E./mm.

Die ersten Aufnahmen wurden mit einer Röhre mit Kupferanode und Lindemannfenster gemacht, die neben den Cu- und W-Linien die K-Serie von Nickel in fast gleicher Stärke wie die Cu-Linien emittierte, was davon herrührte, daß die Anodenoberfläche vernickelt war. Eine zweite

---

[1]) B. B. Ray, ZS. f. Phys. **66**, 261, 1930; Nature **127**, 746, 1930; **125**, 856, 1930; **126**, 398, 1930.

[2]) I. M. Cork, C. R. **192**, 153, 1931.

[3]) G. A. Lindsay, Nature **127**, 305, 1931.

[4]) I. H. van der Tuuk, Die Naturwissensch. **19**, 308, 1931.

[5]) O. Berg u. W. Ernst, ebenda **19**, 401, 1931.

Reihe von Versuchen wurde mit einer Platinröhre ebenfalls mit Lindemannfenster ausgeführt. Als Absorber diente zuerst Kohlenstoff, der in Form von pulverisiertem Graphit mit Celluloseaceton als Bindemittel in Plättchen von 0,3 bis 3,0 mm Dicke hergestellt wurde. Der Absorber wurde abwechselnd zwischen Röhre und Spektrographenspalt und zwischen diesen und den Kristall in den primären Strahlengang gebracht. Die Spannung, die von einer Ventil-Kondensatorschaltung geliefert wurde, wurde zwischen 18 und 35 kV bei einem Röhrenstrom zwischen 10 bis 15 mA variiert. Die Expositionszeit wurde auf einigen Aufnahmen bis zu 20 Stunden ausgedehnt, so daß z. B. im Pt-Spektrum die von Dauvillier gefundenen Linien, die von verbotenen Übergängen zwischen der L- und M-Schale herrühren und deren Intensität $^1/_{1000}$ der Intensität des Pt $L\alpha_{1,2}$-Dubletts beträgt, gut sichtbar waren. Nachher wurden unter denselben Bedingungen wie oben noch Lindemannglas, Zn und Al als Absorber benutzt. Auf keiner von über 40 Aufnahmen war eine modifizierte Linie, wie Ray und Majumdar[1]) sie gefunden haben, zu sehen. Das Winkelgebiet, um das der Kristall gedreht wurde, betrug 5^0, wobei die Einstellung des Kristalls so gewählt war, daß nur das zu untersuchende Gebiet exponiert wurde.

Da Ray und Majumdar keinerlei genauere experimentelle Einzelheiten über die Bedingungen, unter denen die modifizierten Linien auftreten, gemacht haben, ist eine endgültige Entscheidung über die Realität des Effektes trotz der negativen Ergebnisse der bereits zitierten Autoren und der hier veröffentlichten Messungen nicht möglich. Man kann indessen die günstigste Schichtdicke des Absorbers berechnen unter der Annahme, daß das modifizierte Quant keine Richtungsveränderung erleidet.

In der Tiefe x des Absorbers wird auf dem Wege dx der Anteil dE_{mod} von E_0 in modifizierte Strahlung verwandelt, und man kann, wenn man unter μ den Absorptionskoeffizienten der anregenden Strahlung und unter k den sogenannten „Umwandlungskoeffizienten" versteht, schreiben:

$$dE_{\text{mod}} = E_0 e^{-\mu x} \cdot k\, dx\ ^2).$$

Bezeichnet man noch mit Δ die Schichtdicke des Absorbers und mit μ' den Absorptionskoeffizienten der modifizierten Strahlung, so erhält man als Ausdruck für die aus dem Absorber austretende modifizierte Strahlung

$$E_{\text{mod}} = \int_0^{\Delta} k E_0 e^{-\mu x} e^{-\mu'(\Delta - x)} dx.$$

---

[1]) R. C. Majumdar, Nature **127**, 92, 1931.

[2]) Wegen der Frequenzerniedrigung müßte der Faktor ν'/ν noch beigefügt werden. Da er sich von Eins nur sehr wenig unterscheidet, ist er fortgelassen.

Die Integration liefert für die Energie der modifizierten Strahlung folgende Beziehung:

$$E_{\text{mod}} = \frac{k E_0}{\mu' - \mu} (e^{-\mu \Delta} - e^{-\mu' \Delta}). \tag{1}$$

Gleichung (1) liefert durch Differentiation nach Δ die Schichtdicke $\Delta_{\max}$, bei der die maximale Intensität an modifizierter Strahlung am Ende des Absorbers austritt:

$$\Delta_{\max} = \frac{\lg \mu' - \lg \mu}{\mu' - \mu} \text{cm}\ ^1). \tag{2}$$

Die günstigste Schichtdicke ist diejenige, bei der das Verhältnis der Intensität der modifizierten Linie zu der der kontinuierlichen Strahlung in unmittelbarer Nachbarschaft der Linie am größten ist. Man findet für dieses Verhältnis

$$\frac{E_{\text{mod}}}{E_k} = \frac{k E_0}{\mu' - \mu} \frac{e^{-\mu \Delta} - e^{-\mu' \Delta}}{E_{k_0} \cdot e^{-\mu' \Delta}}. \tag{4}$$

Hierin ist E_{k_0} die Intensität der kontinuierlichen Strahlung vor und E_k diejenige hinter dem Absorber.

Die Vereinfachung des Ausdruckes liefert schließlich noch

$$\frac{E_{\text{mod}}}{E_k} = \frac{k}{\mu' - \mu} \frac{E_0}{E_{k_0}} (e^{(\mu' - \mu)\Delta} - 1). \tag{3}$$

Dieses Verhältnis verschwindet für $\Delta = 0$ und wächst dauernd mit zunehmendem Δ, da die ursprüngliche Strahlung dauernd absorbiert wird, von der modifizierten aber immer neue hinzukommt. Nach Formel (3) sollte man erwarten, daß die modifizierte Linie um so deutlicher wird, je dicker die absorbierende Schicht ist. Der Versuch zeigt aber, daß mit wachsender Schichtdicke der Kontrast zwischen Linie und Untergrund oberhalb einer bestimmten Schichtdicke infolge des zunehmenden Einflusses der Streuung kurzwelliger Strahlen im Spektrographen abnimmt. Z. B. war oberhalb einer bestimmten Schichtdicke des Kohlenstoffabsorbers die schon erwähnte Linie im Pt-L-Spektrum, die $^1/_{1000}$ der Intensität des $L_{\alpha_{1,2}}$-Dubletts beträgt, von dem durch die Streuung bei der langen Expositionszeit stark hervortretenden Untergrund überschwemmt. Die praktisch günstigste Schichtdicke erhielt man aus der Berechnung nach Formel (2).

---

[1]) Eine vereinfachte Beziehung für $\Delta_{\max}$ gibt J. O'Leary (Phys. Rev. **8**, 37, 1931) durch Gleichsetzung der Werte für μ und μ' und findet $\Delta_{\max} = 1/\mu$.

Für ein bestimmtes Verhältnis der Intensitäten der modifizierten Strahlung zur anregenden Strahlung kann man aus Gleichung (1) den Wert für k errechnen. Für den vorliegenden Fall ist

$$\lambda_{\text{Cu } K\alpha_1} = 1537{,}2 \text{ X-E.},$$

$$\lambda_{\text{mod (c)}} = 1592{,}8 \text{ X-E.},$$

$$\frac{\mu}{\varrho}_{\text{Cu } K\alpha_1} = 5{,}18; \quad \frac{\mu}{\varrho}_{\lambda \text{ mod}} = 5{,}76,$$

und setzt man ferner $\frac{E_{\text{mod}}}{E_0} < \frac{1}{1000}$, so erhält man unter Vernachlässigung der Abhängigkeit der Schwärzung des Films von der Wellenlänge der Strahlung und gleichfalls unter Vernachlässigung der Abnahme der Energie durch die Verkleinerung der Frequenz

$$\frac{k}{\mu} < 1{,}1 \cdot 10^{-3},$$

d. h., das Verhältnis der Teilabsorptionsprozesse zur Anzahl der Prozesse, die von Photoelektronenemission begleitet sind, ist kleiner als $^1/_{1000}$.

Alle Versuche, die unter Berücksichtigung obiger Überlegungen ebenfalls angestellt wurden, bei denen Pt- und Cu-Strahlung als anregende Strahlung und C und Lindemannglas als Absorber dienten, ergaben ein negatives Resultat.

Schließlich habe ich nach einer Angabe von Ray das K- bzw. das L-Dublett mit einem 1 mm dicken Aluminiumblech so abgedeckt, daß die α_2-Linie gerade noch verdeckt war, während das anschließende langwellige Gebiet frei blieb. Im primären Strahlengang zwischen Röhre und Spektrograph befand sich als Absorber eine Lindemannglasplatte von 0,8 mm Dicke, die zusammen mit dem Röhrenfenster eine Schichtdicke von 1,1 mm ergab. Nach einer Expositionszeit von vier Stunden sah man nach längeren Wellen verschoben dicht neben dem Pt-$L\alpha_{1,2}$-Dublett, das allerdings wegen der Abdeckung selbst fehlte, eine schwache Andeutung einer neuen Linie. Ihr Abstand von der α_1-Linie in Energiewerten umgerechnet entsprach ziemlich gut dem Energiebetrag, der zur Loslösung eines K-Elektrons aus dem Atomverband des Be nötig ist. Eine ähnliche Andeutung einer Linie fand ich ceteris paribus bei einer Aufnahme mit der Kupferröhre; jedoch ergab die Frequenzdifferenz einen Betrag, der dieses Mal der Loslösung eines K-Elektrons aus dem Li-Atom angenähert gleichkam.

Die Linie ist in beiden Fällen nur dann aufgetreten, wenn das Aluminiumblech sich vor dem Film befand, was an einen Sekundäreffekt denken läßt.

Aus den angeführten Ergebnissen geht zusammenfassend hervor, daß eine verschobene Linie, wie Ray sie fand, unter den Bedingungen, die hier gewählt wurden, nicht auftritt [1]).

Herrn Dr. E. Wilhelmy möchte ich an dieser Stelle noch einmal besonderen Dank aussprechen für fördernde Ratschläge beim Experiment sowie bei der Ausarbeitung der Ergebnisse.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Grundlagen d. Medizin.

[1]) Es liegen jetzt noch zwei weitere Arbeiten vor von S. Bhargava und J. B. Mukherjee (Nature, 21. und 28. Februar 1931), die den von Ray gefundenen Effekt bestätigen, sowie von A. J. Alichanow und L. A. Arzimowič (ZS. f. Phys. **69**, 853, 1931), die über ein negatives Ergebnis berichten.

Über die bei Monochromatoren für das Ultraviolett erreichbare spektrale Reinheit.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1931.)

Es wird eine Methode erläutert, wie man bei einfachen Monochromatoren für das ultraviolette Gebiet auch ohne Anwendung eines zweiten, als Vorzerleger dienenden Monochromators eine höhere spektrale Reinheit bekommen kann, indem man den Vorzerleger durch eine besondere, nur aus zwei Linsen und einem Spalt bestehende Beleuchtungseinrichtung ersetzt.

Während man bei einfachen Monochromatoren mit Glasoptik im sichtbaren Gebiet die spektrale Reinheit durch Einschaltung von Farbgläsern zwischen Lichtquelle und Eintrittsspalt merklich erhöhen kann, existieren für Ultraviolettmonochromatoren derartige bequeme Hilfsmittel zur Filtrierung des eintretenden Lichtes nicht. Hier kann man bekanntlich eine wirkliche Monochromasie nur durch Monochromatoren mit doppelter Zerlegung erreichen.

In meiner in dieser Zeitschrift, Bd. 69, S. 678—685, 1931 gegebenen Mitteilung habe ich an Hand eines Spektrogramms (Fig. 4) und eines

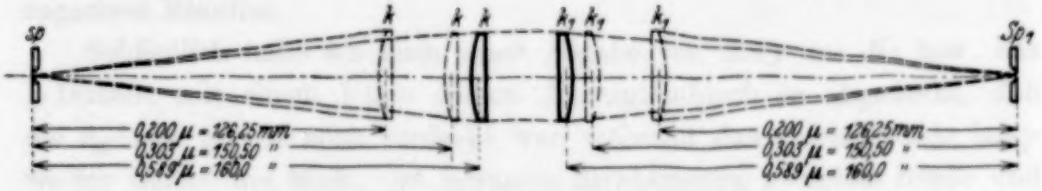


Fig. 1. Schema der „Filter-Einrichtung" für U. V.-Monochromatoren, zur Erhöhung der spektralen Reinheit.

Schwärzungsdiagramms (Fig. 5) gezeigt, wieviel ein Quarzmonochromator noch an „Streulicht" durch den Austrittsspalt hindurchläßt. Eine beträchtliche Verminderung dieses Streulichtes bei vorhandenen Einzelmonochromatoren läßt sich ohne Filter erreichen auf Grund folgender Überlegung:

Der bedeutende Unterschied der Brechungsindizes des Quarzes in den verschiedenen Gebieten des Ultraviolett und damit die großen Differenzen in den Bildweiten (Fokalabstände) für die verschiedenen Wellenlängen gibt uns die Möglichkeit, eine Art „Filtrierung" der kurzwelligen Strahlen mit Hilfe von Linsen (ohne Prismen) vorzunehmen.

Man beleuchtet mit oder ohne Kondensor einen Spalt *sp* (Fig. 1), der für diejenige Wellenlänge, mit der gearbeitet werden soll, im Brenn-

punkt einer sphärischen oder zylindrischen Linse k steht, so daß aus dieser Linse ein für die betreffende Wellenlänge paralleles Bündel austritt. Hinter der Linse k folgt eine Linse k_1 von genau gleicher Brennweite, die die in k eintretenden Strahlen wieder auf dem Eintrittsspalt des Ultraviolettmonochromators vereinigt, also ein Bild des Spaltes sp auf dem Monochromatorspalt Sp_1 in 1 : 1 abbildet. Richtet man nun beide Linsen gleichmäßig axial verschiebbar ein und bringt an dem die Linsen tragenden Rohr zwei Skalen an, an denen man die Stellung der Linsen für die verschiedenen Wellenlängen ablesen kann, dann wird vorwiegend immer nur Licht des gewünschten Gebietes auf den Monochromatorspalt Sp fallen.

Nehmen wir an, der Monochromatorspalt sei 0,1 mm geöffnet, und beide Linsen k und k_1 — mit $f = 16$ cm angenommen — seien zunächst für die Na-Linie (0,589 μ) eingestellt, also jede Linse 16 cm von den Spalten sp und Sp entfernt. Es soll nun mit Licht = 0,303 μ gearbeitet werden; die zwei Linsen k und k_1 werden also auf 0,303 μ eingestellt, wozu jede Linse um etwa 1 cm dem zugehörigen Spalt näher gebracht werden muß. Wenn z. B. bei dieser Linsenstellung auch das Licht der Wellenlänge 0,589 μ durch den Monochromatorspalt Sp mit hindurchgehen sollte, dann müßte dieser auf etwa 1,75 mm geöffnet werden. Bei Einstellung der Linsen k und k_1 auf 0,220 μ müßte sogar der Monochromatorspalt auf etwa 3,75 mm geöffnet sein, damit alle Strahlen, die dem Na-Licht angehören, in Sp eintreten können.

Von der Wirkungsweise einer solchen Linsenanordnung kann man sich leicht überzeugen, wenn man unter Verwendung von Na-Licht mit zwei Quarzlinsen einen Spalt sp scharf auf einem Mattglas oder weißem Papier abbildet und dann beide Linsen für eine andere kürzere Wellenlänge, z. B. 0,303 μ fokussiert. Die Na-Linie wird im ersten Falle scharf und klar erscheinen, im zweiten Falle (bei Fokussierung der Linsen auf 0,303 μ) dagegen wird die Linie nur noch ganz schwach und verschwommen zu erkennen sein. Vom Na-Licht geht eben jetzt nur noch ein winzig enges, der Spaltweite entsprechendes linienförmiges Bündel hindurch.

Auf die sachgemäße Verwendung von Kondensatoren aus nichtachromatischen Linsen haben Walter Friedrich und Hans Schreiber auch in ihrer Schrift: „Die optischen Grundlagen beim Arbeiten mit spektral zerlegtem Licht", Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1931, hingewiesen, indem sie dort auf S. 595 sagen: „Die maximale Lichtausbeute wird dann erhalten, wenn die Lichtquelle mittels des Kondensors in natürlicher Größe scharf vor dem Spalt abgebildet wird. Hierfür muß aber entweder ein achromatischer Kondensor verwendet werden, oder seine Stellung muß

entsprechend seinen verschiedenen Brennweiten für die zu benutzenden Wellenlängen jeweils geändert werden. Wird dies nicht getan, so kann eine ganz andere spektrale Energieverteilung der Lichtquelle vorgetäuscht werden, worauf bei quantitativen Spektraluntersuchungen besonders zu achten ist."

Die Beleuchtung des Spaltes *sp* kann z. B. bei Anwendung einer Quarzquecksilberlampe oder Röhrenlicht direkt geschehen, während man bei Anwendung von Funkenlicht den Funken durch eine Linse oder zwei Linsen etwas vergrößert auf dem Spalt abbilden kann.

Fig. 2 zeigt die Anordnung und praktische Ausführung in Verbindung mit einem einfachen Quarzmonochromator und in den Fig. 3 und 4 sind

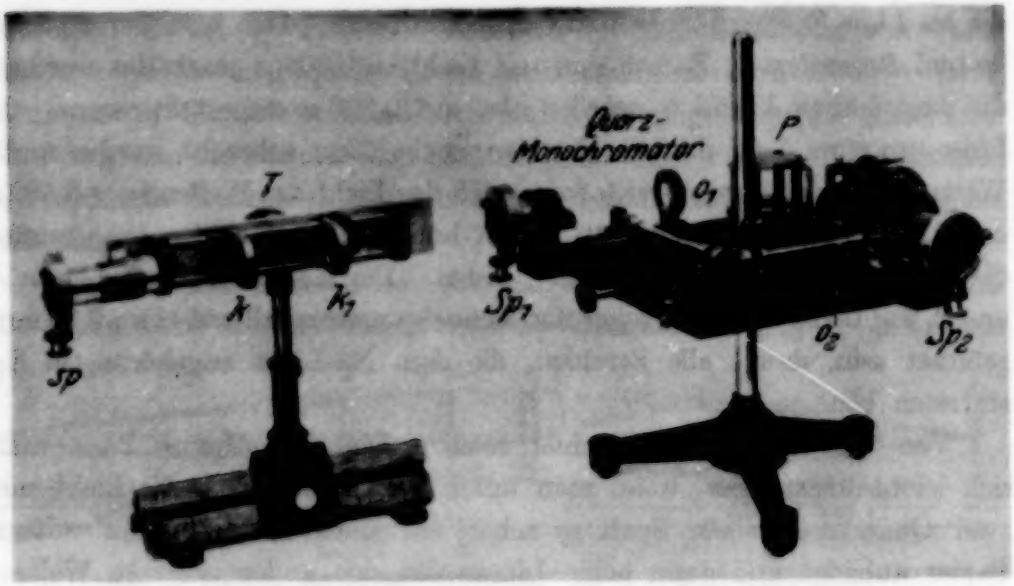


Fig. 2. „Filter-Einrichtung" in Verbindung mit einem U. V.-Monochromator.

zwei Aufnahmeserien reproduziert, die mit einem kleinen Quarzspektrographen aufgenommen wurden, der hinter dem Austrittsspalt Sp_2 des einfachen Monochromators aufgestellt war. In dem Austrittsspalt des Monochromators stand die Hg-Linie 0,303 μ und diese wurde durch eine Linse in 1 : 1 auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet.

Fig. 3 zeigt drei Aufnahmen der Hg-Linie 0,303 μ, die ohne den neuen Kondensor zur Filtrierung des Lichtes mit Belichtungszeiten von 3″, 9″ und 81″ gemacht sind. Dagegen zeigt Fig. 4 die unter sonst genau gleichen Bedingungen und den Belichtungszeiten von 3″, 9″, 81″ und 3′ gemachten Aufnahmen nur mit dem Unterschied, daß zwischen Lichtquelle (Quarzquecksilberlampe) und dem Austrittsspalt des Quarzmonochromators

die neue Beleuchtungseinrichtung vorgeschaltet ist. Man sieht, daß bei der Aufnahme nach Fig. 3, bei welcher der Monochromatorspalt von der Quecksilberlampe aus sein Licht direkt erhielt, noch größere benachbarte Gebiete — wenn auch in mäßigem Prozentsatz — hindurchgelassen werden, während man aus Fig. 4 ersehen kann, daß unter Vorschaltung der neuen Beleuchtungseinrichtung nur noch außerordentlich wenig von benachbartem Licht — selbst bei der längsten Belichtung — hindurchgegangen ist. In Verbindung mit diesem neuen Attribut kann man also bei einem Einzelmonochromator — wenn auch nicht in dem Maße, wie bei Anwendung eines als Vorzerleger dienenden zweiten Monochromators bzw. *Doppelmonochromators* — eine beträchtliche Erhöhung der spektralen Reinheit

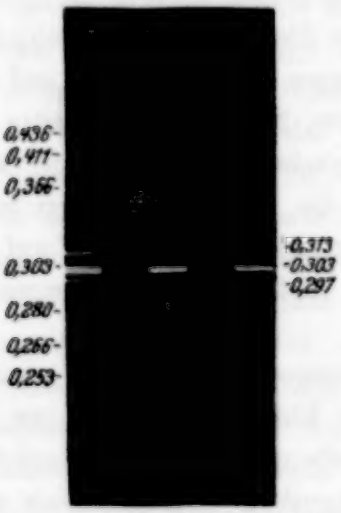


Fig. 3. Aufnahme der im Austrittsspalt eines Quarz-Einzelmonochromators stehenden Hg-Linie 0,303 μ mit dem bei verschiedenen Belichtungszeiten noch durchgehenden benachbarten Licht. Belichtungszeiten: 3″, 9″ und 81″.

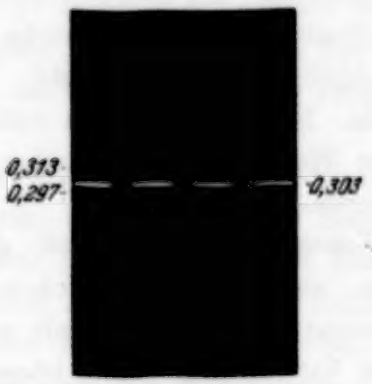


Fig. 4. Aufnahme wie Fig. 3, jedoch mit vorgeschalteter „Filter-Einrichtung". Belichtungszeiten: 3″, 9″, 81″ und 3′.

(Homogenität) des Lichtes erreichen. Dabei hat diese neue Beleuchtungseinrichtung noch den Vorteil, daß sie eine wesentlich höhere Lichtintensität besitzt, als ein gleichartiger zweiter Monochromator, der als Vorzerleger dient. In sehr vielen Fällen wird man also durch eine derartige Beleuchtungseinrichtung die spektrale Reinheit eines Einzelmonochromators wesentlich erhöhen können, ohne auf einen Doppelmonochromator angewiesen zu sein.

Bei der Konstruktion dieser Beleuchtungseinrichtung wurde es vermieden, die beiden Linsen k und k_1 in Röhren unterzubringen, um jegliche Reflexionen an den Rohrwänden zu vermeiden. Als Spalt *sp* findet bei

der Einrichtung ein ganz gleicher symmetrisch sich öffnender Spalt Anwendung, wie bei den sonstigen Monochromatoren. Die Verschiebung der beiden Linsen bzw. die Einstellung der Linsen auf eine bestimmte Wellenlänge erfolgt durch die mit Wellenlängenteilung versehene Trommel T. Mit dieser ist ein Trieb verbunden, welcher in zwei übereinandergelagerte Zahnstangen eingreift. Die Linsen k und k_1 sind auf den beiden Schlitten s und s_1 befestigt. Diese Beleuchtungseinrichtung kann sowohl auf einem Dreifußstativ, wie auch auf einem Reiter der optischen Bank benutzt werden.

Aufstellung der Einrichtung. Beim Gebrauch der Einrichtung verfährt man am einfachsten wie folgt:

Die Trommel T wird auf $0{,}589\mu$ (Na-Licht) eingestellt und der Spalt sp mit Na-Licht beleuchtet. Man verschiebt nun die ganze Vorrichtung konaxial zum Kollimator des Einzelmonochromators, bis die in 1 : 1 auf dem Eintrittsspalt des Monochromators abgebildete Na-Linie gleichzeitig mit dem Spalt durch eine schwache Lupe scharf gesehen und gut auf der Mitte des Spaltes abgebildet wird. Dann steht die Beleuchtungseinrichtung richtig. Nunmehr hat man weiter nichts nötig, als die Trommel T auf diejenige Wellenlänge einzustellen, mit welcher mittels des Monochromators beleuchtet werden soll.

Sonstige Verwendbarkeit der Beleuchtungseinrichtung. In gewissen Fällen wird diese entsprechend modifizierte Einrichtung auch zur Beleuchtung von Objekten mit monochromatischem Licht im Ultravioletgebiet Verwendung finden können, in der Botanik, Biologie, Medizin usw. Insbesondere überall dort, wo es auf die höchst erreichbare spektrale Reinheit nicht ankommt, sondern wo es genügt zu wissen, daß der „optische Schwerpunkt" bei einer bestimmten Wellenlänge liegt.

Bemerkungen zu der Mitteilung von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott[1]).

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

(Eingegangen am 3. Juli 1931.)

Ich habe früher in dieser Zeitschrift[2]) einen „vereinfachten Fluorit-Vakuumspektrographen für das Schumanngebiet" beschrieben, dessen Konstruktion im wesentlichen unter den gleichen Gesichtspunkten wie derjenige der oben genannten Verfasser entstanden ist.

Anscheinend haben die Verfasser der obigen Mitteilung keine Kenntnis von meiner Mitteilung aus dem Jahre 1927 gehabt, sonst würde wohl ein Hinweis auf diese analoge Konstruktion in üblicher Weise erfolgt sein.

Beim Apparat der Verfasser obiger Mitteilung wird ebenso wie bei mir — und das ist ja das charakteristische in der Konstruktion beider Apparate — der zuvor im lufterfüllten Raum leicht justierbare Spektrograph in ein evakuierbares Gefäß gesetzt, im Gegensatz zu der Originalkonstruktion von V. Schumann[3]).

Der einzige Unterschied — der gleichzeitig eine weitere Vereinfachung meines Apparats bedeutet — besteht darin, daß bei meinem Spektrographen *im evakuierten Apparat* eine etwas größere Zahl von Reihenaufnahmen durch einen von außen bequem zu betätigenden Schraubmechanismus mit Zählwerk gemacht werden können, während bei dem Spektrographen der Verfasser die Verschiebung der Kassettenlaufbahn durch einen Magneten erfolgen muß.

Bei meinem Spektrographen kann ferner die Neigung der Kassettenlaufbahn zum Zweck der genauen Justierung der Platte gegen die Linsenachse von außen erfolgen und die jeweilige Neigung der Platte an einer Gradeinteilung abgelesen werden. Endlich läßt sich bei meinem Apparat auch von außen die Fokussierung bewirken und die Spaltweite regulieren.

Bezüglich der Daten für die Linsen und das Prisma besteht zwischen beiden Apparaturen kein nennenswerter Unterschied, auch nicht hinsichtlich der Schumannschen Originalkonstruktion.

---

[1]) G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 719—723, 1931.
[2]) Carl Leiss, ebenda **44**, 135—138, 1927.
[3]) V. Schumann, Wien. Ber. **102** [1], 59; **102** [2], 625, 1893; C. Leiss, ZS. f. Instrkde. **17**, 353, 1897.

Nullpunktsenergie der Strahlung und Quantentheorie der Gravitation.

Von **J. Solomon** in Paris, zurzeit in Zürich.

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Rolle der Nullpunktsenergie der Strahlung bei der bekannten Schwierigkeit zu untersuchen, welche die Energie des durch elektromagnetische Wellen erzeugten Gravitationsfeldes betrifft. Nachdem die Grundzüge einer Hamiltonschen Theorie des elektromagnetischen Feldes ohne Nullpunktsenergie erörtert worden sind, werden der Maxwellsche Tensor und mit dessen Hilfe die fragliche Energie berechnet. Es ergibt sich, daß die nach der Heisenberg-Paulischen Theorie auftretenden, von der Lichtquantenzahl unabhängigen unendlichen Glieder fortfallen, daß aber die Wechselwirkungsenergie eines Lichtquants mit dem von ihm erzeugten Gravitationsfeld noch immer unendlich bleibt. Infolgedessen ist der quantentheoretische Ansatz für die Wechselwirkung auch hier sicher falsch.

1. Einleitung. Die unendliche Nullpunktsenergie der elektromagnetischen Strahlung kann man bekanntlich durch einfache Kunstgriffe beseitigen. Als solchen habe ich jüngst mit L. Rosenfeld[1]) in enger Verbindung mit einer Arbeit von Landau und Peierls[2]) einen Formalismus vorgeschlagen, der durch Abänderung der klassischen Hamiltonschen Funktion das Verschwinden der Nullpunktsenergie bewirkt. Diese Theorie ergibt die richtigen Maxwellschen Gleichungen sowie die berühmten Einsteinschen Schwankungsgesetze. Im folgenden soll eine Anwendung dieser Theorie auf die Frage der gravitationellen Energie der Strahlung entwickelt werden.

2. Elektrodynamik ohne Nullpunktsenergie. Der Klarheit halber wollen wir kurz die fundamentalen Gleichungen der Theorie wiederholen.

Das elektromagnetische Feld wird durch drei komplexe Größen F_α ($\alpha = 1, 2, 3$) beschrieben. Neben diesen Größen führen wir natürlich die adjungierten Größen $F_\alpha^\dagger$ ein. Nun ist die Lagrangesche Funktion des elektromagnetischen Feldes definiert durch

$$2L = \dot{F}_\alpha \frac{F_\alpha^\dagger}{\sqrt{\Delta}} - F_\alpha F_\alpha^\dagger,$$

[1]) L. Rosenfeld u. J. Solomon, Die Naturwissensch. **19**, 376, 1931; Journ. de phys. **2**, 139, 1931.

[2]) L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930.

wo $\dot{F}_\alpha$ die Ableitung der F_α nach ct, $\sqrt{\Delta}$ den von Landau und Peierls definierten Operator bezeichnet. Es wird hier und im folgenden in bezug auf den stummen Index α summiert. Das zu F_α konjugierte Moment ist

$$P_\alpha = \frac{\partial L}{\partial \dot{F}_\alpha} = \frac{1}{2}\,\frac{F_\alpha^\dagger}{\sqrt{\Delta}}.$$

Daraus folgt für die Hamiltonfunktion:

$$H = \tfrac{1}{2}\, F_\alpha F_\alpha^\dagger. \tag{1}$$

Als Vertauschungsrelationen haben wir

$$\left.\begin{aligned} [F_\alpha^\dagger(Q), F_\beta(Q')] &= 2\cdot\frac{hc}{2\pi i}\,\delta_{\alpha\beta}\sqrt{\Delta_Q}\,\delta(Q-Q'),\\ [F_\alpha(Q), F_\beta(Q')] &= 0, \qquad [F_\alpha^\dagger(Q), F_\beta^\dagger(Q')] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Aus ihnen kann man folgende Hamiltongleichungen ableiten:

$$\left.\begin{aligned} \dot{F}_\alpha &= \quad \sqrt{\Delta}\, F_\alpha,\\ \dot{F}_\alpha^\dagger &= -\sqrt{\Delta}\, F_\alpha^\dagger. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Diesen Gleichungen muß man die Nebenbedingung

$$\operatorname{div} F = \operatorname{div} F^\dagger = 0 \tag{4}$$

hinzufügen.

Wenn man nun eine zyklische Bedingung für die F_α fordert, bekommt man für diese Größen die Entwicklungen

$$F_\alpha = f_\alpha^{(s)}\, w_s, \qquad F_\alpha^\dagger = f_\alpha^{\dagger\,(s)}\, w_s^*, \tag{5}$$

wo die w_s und w_s^* die folgenden c-Zahlfunktionen sind:

$$w_s = L^{-\frac{3}{2}}\, e^{\frac{i\pi}{L}\vec{k}^{(s)}\cdot\vec{r}}, \qquad w_s^* = L^{-\frac{3}{2}}\, e^{-\frac{i\pi}{L}\vec{k}^{(s)}\cdot\vec{r}} \tag{6}$$

Hierin ist L die Periode der zyklischen Bedingung. $\vec{k}^{(s)}$ ist der Fortpflanzungsvektor der ebenen Welle, $\vec{r}$ der Ortsvektor (x, y, z). Ferner sind die $f_\alpha^{(s)}$ und $f_\alpha^{\dagger\,(s)}$ q-Zahlkoeffizienten.

Sei nun $D^{(s)}$ die Drehung, welche den Vektor $\vec{k}^{(s)}$ in die z-Achse überführt. Man kann natürlich diese Drehung durch eine unitäre Matrix $D_{\alpha\lambda}^{(s)}$ darstellen. Bei dieser Drehung transformieren sich die $f_\alpha^{(s)}$ und $f_\alpha^{\dagger\,(s)}$ in neue Größen $b_\lambda^{(s)}$ und $b_\lambda^{\dagger\,(s)}$ mittels

$$f_\alpha^{(s)} = D_{\alpha\lambda}^{(s)}\, b_\lambda^{(s)}, \qquad f_\alpha^{\dagger\,(s)} = D_{\alpha\lambda}^{(s)}\, b_\lambda^{\dagger\,(s)}. \tag{7}$$

Mit diesen Entwicklungskoeffizienten erhält man für das räumliche Integral der elektromagnetischen Energiedichte, d. h. für die Gesamtenergie

$$\overline{H} = \tfrac{1}{2}\, b_\alpha^{(s)}\, b_\alpha^{\dagger\,(s)}.$$

Nun schreiben sich die Vertauschungsrelationen folgendermaßen:

$$\left[b_\alpha^{(s)}, b_\beta^{(s)}\right] = 0, \quad \left[b_\alpha^{\dagger\,(s)}, b_\beta^{\dagger\,(s)}\right] = 0, \quad \left[b_\alpha^{(s)}, b_\beta^{\dagger\,(s)}\right] = 2\,\delta_{\alpha\beta}\,h\,\nu^{(s)}, \tag{9}$$

wobei

$$\nu^{(s)} = \frac{c}{2L}\,|k^{(s)}|$$

ist.

Berücksichtigt man die Nebenbedingung (4), so sieht man, daß $b_3^{(s)}$ und $b_3^{\dagger\,(s)}$ gleich Null sind; sie entsprechen nämlich einem reinen elektrostatischen Felde. Die beiden anderen Paare, $b_1^{(s)}$, $b_1^{\dagger\,(s)}$; $b_2^{(s)}$, $b_2^{\dagger\,(s)}$, entsprechen den beiden möglichen Polarisationen der Lichtquanten.

Nach (9) kann man die kanonische Transformation

$$\left.\begin{aligned} b_\alpha^{(s)} &= \sqrt{2\,h\,\nu^{(s)}}\; M_{s,\alpha}^{1/2}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\,\Theta_\alpha^{(s)}}, \\ b_\alpha^{\dagger\,(s)} &= \sqrt{2\,h\,\nu^{(s)}}\; e^{-\frac{2\pi i}{h}\,\Theta_\alpha^{(s)}}\, M_{s,\alpha}^{1/2} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

einführen, wo $M_{s,\alpha}$ die Anzahl der Lichtquanten von der Frequenz $\nu^{(s)}$ und Polarisation α ($\alpha = 1, 2$) ist; $\Theta_\alpha^{(s)}$ ist die zu $M_{s,\alpha}$ konjugierte Winkelvariable. Mit diesen neuen Veränderlichen nimmt $\overline{H}$ die Form an:

$$\overline{H} = \sum_s (M_{s,1} + M_{s,2})\,h\,\nu^{(s)}. \tag{11}$$

Wie man sieht, ist die Nullpunktsenergie der Strahlung eliminiert.

Bis jetzt haben wir kein Wort über eine mögliche Korrespondenz zwischen unseren Feldgrößen F_α und den gewöhnlichen elektrischen und magnetischen Feldern gesagt. Unsere Theorie kann sehr wohl ohne diese Korrespondenz durchgeführt werden. Der Anschaulichkeit halber wollen wir jedoch diese Korrespondenz anführen[1]):

$$\left.\begin{aligned} F &= E + i\frac{\mathrm{rot}\,H}{i\sqrt{\Delta}}, \\ F^\dagger &= E - i\frac{\mathrm{rot}\,H}{i\sqrt{\Delta}}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke für die Feldgrößen F ist es leicht zu sehen, daß einerseits die Hamiltonschen Gleichungen (3) mit den Maxwellgleichungen identisch sind, und andererseits, daß die Vertauschungsrelationen (2) sich in die Heisenberg-Paulischen transformieren lassen. Die Hamiltonfunktion $\overline{H}$ weicht aber von der klassischen ab durch ein charakteristisches Glied, welches der Nullpunktsenergie entspricht.

[1]) Man beachte, daß der Operator $\sqrt{\Delta}$ rein imaginär ist!

Bevor wir die gravitationelle Energie des Lichtes nach dieser Theorie berechnen, müssen wir die Lorentzinvarianz unseres Verfahrens näher untersuchen.

3. Lorentzinvarianz der obigen Theorie. Wir können die Hamiltongleichungen in die Form

$$\frac{\partial (iF)}{\partial x_4} = \sqrt{\Delta}\, F = -\frac{\operatorname{rot}\operatorname{rot} F}{\sqrt{\Delta}}$$

bringen, wo wir $x_4 = ict$ setzen. Mehr explizit schreiben wir

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\operatorname{rot}_3 F}{\sqrt{\Delta}}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\operatorname{rot}_2 F}{\sqrt{\Delta}}\right) + \frac{\partial (iF_1)}{\partial x_4} &= 0,\\
-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\operatorname{rot}_3 F}{\sqrt{\Delta}}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\operatorname{rot}_1 F}{\sqrt{\Delta}}\right) + \frac{\partial (iF_2)}{\partial x_4} &= 0,\\
\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\operatorname{rot}_2 F}{\sqrt{\Delta}}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\operatorname{rot}_1 F}{\sqrt{\Delta}}\right) + \frac{\partial (iF_3)}{\partial x_4} &= 0,\\
\frac{\partial}{\partial x}(iF_1) + \frac{\partial}{\partial y}(iF_2) + \frac{\partial}{\partial z}(iF_3) &= 0.
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Daraus folgt, daß die Größen

$$\left.\begin{aligned}
M_{14} &= iF_1 & M_{24} &= iF_2 & M_{34} &= iF_3,\\
M_{23} &= \frac{\operatorname{rot}_1 F}{\sqrt{\Delta}} & M_{31} &= \frac{\operatorname{rot}_2 F}{\sqrt{\Delta}} & M_{12} &= \frac{\operatorname{rot}_3 F}{\sqrt{\Delta}}
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

einen Sechservektor M bilden, der dem Feldvektor der klassischen Theorie ganz entspricht. Neben diesem Vektor definieren wir natürlich, um hermiteische Ausdrücke bilden zu können, den adjungierten Sechservektor $M^\dagger$ durch

$$\begin{aligned}
M^\dagger_{14} &= -iF^\dagger_1 & M^\dagger_{24} &= -iF^\dagger_2 & M^\dagger_{34} &= -iF^\dagger_3,\\
M^\dagger_{23} &= -\frac{\operatorname{rot}_1 F^\dagger}{\sqrt{\Delta}} & M^\dagger_{31} &= -\frac{\operatorname{rot}_2 F^\dagger}{\sqrt{\Delta}} & M^\dagger_{12} &= -\frac{\operatorname{rot}_3 F^\dagger}{\sqrt{\Delta}}.
\end{aligned}$$

Wie in der klassischen Theorie kann man nun zeigen, daß die Hamiltongleichungen (13) invariant gegenüber einer Lorentztransformation sind, wie auch zu erwarten war, da sie mit den Maxwellgleichungen eng verknüpft sind. Wir sehen auch, daß sich die F wie das elektrische Feld, die $\frac{\operatorname{rot} F}{\sqrt{\Delta}}$ wie das magnetische Feld transformieren.

4. Der Maxwellsche Tensor. Die Analogie zwischen dem Sechservektor M und dem Feldvektor der klassischen Theorie legt uns für den Maxwellschen Tensor folgenden Ansatz nahe:

$$2\,T = M \times M^{\dagger}. \tag{15}$$

Es ist gemäß (12) leicht zu sehen, daß der Tensor T identisch ist mit dem klassischen, wenn man von der Nichtvertauschbarkeit der Felder absieht. Insbesondere ist T_{44} identisch mit H, T_{i4} $(i = 1, 2, 3)$ identisch mit dem Poyntingschen Vektor. Wenn man aber die Nichtvertauschbarkeit berücksichtigt, erhält man als Zusatzglieder in T Klammerausdrücke, die der Nullpunktsenergie entsprechen. Da in (15) $M^{\dagger}$ rechts von M steht, sind wir sicher, daß keine Glieder der Form N_s $(N_t + 1)$ in T vorkommen. Solche Glieder sind es nämlich, die zu Nullpunktsenergie Anlaß geben. In unserem Ausdruck (15) treten nur Glieder der Form $N_s N_t$ auf.

Andererseits ist dieser Tensor T nicht symmetrisch. Analoges kommt bekanntlich in der Diracschen Theorie des Elektrons vor, welche mit unserer Theorie eine große formale Analogie aufweist. Natürlich darf man nicht durch $M \cdot M^{\dagger} + M^{\dagger} \cdot M$ symmetrisieren: denn so bekämen wir wieder die unendliche Nullpunktsenergie. Vielmehr muß man nach den Komponentenindizes symmetrisieren, wie im folgenden näher ausgeführt wird.

Für die Anwendungen ist es nützlich, dem Maxwellschen Tensor eine mehr explizite Form zu geben. Es sei $\overset{\rightarrow}{\eta}^{s,\lambda}$ ein unitärer Vektor, mit den Komponenten $\overset{\rightarrow}{\eta}{}^{s,\lambda}_{\alpha}$, definiert durch

$$\eta^{s,\lambda}_{\alpha} = D^{(s)}_{\alpha\lambda} \qquad (\lambda = 1, 2;\ \alpha = 1, 2, 3). \tag{16}$$

Dann ist nach (5) und (7)

$$\vec{F} = \overset{\rightarrow}{\eta}{}^{s,\lambda}\, b^{(s)}_{\lambda}\, w_s.$$

Wir betrachten nun z. B. die erste Komponente von rot F:

$$-\operatorname{rot}_1 (\overset{\rightarrow}{\eta}{}^{s,\lambda}\, b^{(s)}_{\lambda}\, w_s) = -\frac{\partial}{\partial x_2} (\eta^{s,\lambda}_3\, b^{(s)}_{\lambda}\, w_s) + \frac{\partial}{\partial x_3} (\eta^{s,\lambda}_2\, b^{(s)}_{\lambda}\, w_s)$$

$$= -\eta^{s,\lambda}_3\, b^{(s)}_{\lambda}\, \frac{\pi i}{L}\, k^{(s)}_2\, w_s + \eta^{s,\lambda}_2\, b^{(s)}_{\lambda}\, \frac{\pi i}{L}\, k^{(s)}_3\, w_s.$$

Definieren wir also einen neuen Vektor $\overset{\rightarrow}{\chi}{}^{s,\lambda}$ mit den Komponenten $\chi^{s,\lambda}_{\alpha}$ durch

$$\overset{\rightarrow}{\chi}{}^{s,\lambda} = \left[\overset{\rightarrow}{\eta}{}^{s,\lambda} \cdot \frac{\vec{k}{}^{(s)}}{|k^{(s)}|}\right], \tag{17}$$

dann wird

$$-\operatorname{rot}_1 F = \frac{\pi i}{L}\, \chi^{s,\lambda}_1\, b^{(s)}_{\lambda}\, |k^{(s)}|.$$

Diese letzte Relation kann auch vektoriell:

$$-\frac{\overrightarrow{\text{rot}\, F}}{\sqrt{\Delta}} = \overrightarrow{\chi}^{s,\lambda}\, b_\lambda^{(s)}\, w_s$$

geschrieben werden. Zusammenfassend haben wir für die Größen F und $\frac{\text{rot}\, F}{\sqrt{\Delta}}$ folgende Entwicklungen:

$$\left.\begin{aligned} \overrightarrow{F} &= \overrightarrow{\eta}^{s,\lambda}\, b_\lambda^{(s)}\, w_s, \\ -\frac{\overrightarrow{\text{rot}\, F}}{\sqrt{\Delta}} &= \overrightarrow{\chi}^{s,\lambda}\, b_\lambda^{(s)}\, w_s. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Diese Entwicklungen sind im Einklang mit der Deutung des Feldvektors M, ganz analog denjenigen von E und H.

Wenn wir diese Entwicklungen in dem Ausdruck für den Maxwellschen Tensor (15) einführen, so begegnen wir folgendem aus den η und χ gebildeten Tensor:

$$\left.\begin{aligned} -\beta_{4\,4}^{r,\lambda;\,s,\mu} &= \omega = \tfrac{1}{4}\sum_\alpha (\eta_\alpha^{r,\lambda}\,\eta_\alpha^{s,\mu} + \chi_\alpha^{r,\lambda}\,\chi_\alpha^{s,\mu}) \\ \beta_{i\,j}^{r,\lambda;\,s,\mu} &= \delta_{i\,j}\omega - \tfrac{1}{4}(\eta_i^{r,\lambda}\,\eta_j^{s,\mu} + \chi_i^{r,\lambda}\,\chi_j^{s,\mu}) - \tfrac{1}{4}(\eta_i^{s,\mu}\,\eta_j^{r,\lambda} + \chi_i^{s,\mu}\,\chi_j^{r,\lambda}) \\ \beta_{i\,4}^{r,\lambda;\,s,\mu} &= \beta_{4\,i}^{r,\lambda;\,s,\mu} = \tfrac{i}{4}([\overrightarrow{\eta}^{r,\lambda}\cdot\overrightarrow{\chi}^{s,\mu}]_j + [\overrightarrow{\eta}^{s,\mu}\cdot\overrightarrow{\chi}^{r,\lambda}]_j)\quad i,j = 1,2,3. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Hierin ist die Symmetrisierung nach den Indizes i, j schon vorgenommen. Mit diesem Tensor $\beta_{i\,j}^{r,\lambda;\,s,\mu}$ schreibt sich endlich der Tensor $T_{i\,j}$ folgendermaßen:

$$T_{i\,j} = \beta_{i\,j}^{r,\lambda;\,s,\mu}\, b_\lambda^{(r)}\, b_\mu^{+\,(s)}\, w_r\, w_s^*. \tag{20}$$

5. Gravitationelle Energie des elektromagnetischen Feldes in zweiter Näherung. Nun können wir die Energie des durch das elektromagnetische Feld erzeugten Gravitationsfeldes berechnen. Diese Aufgabe wurde schon unter Zugrundelegung der gewöhnlichen Quantenelektrodynamik von Rosenfeld[1]) gelöst; die folgenden Rechnungen verlaufen den Rosenfeldschen ganz analog.

Wir betrachten ein von dem Minkowskischen wenig verschiedenes Feld:

$$g_{i\,k} = \delta_{i\,k} + \varepsilon\,\gamma_{i\,k},$$

wo $\varepsilon = \sqrt{\varkappa}$ ($\varkappa$ ist die Einsteinsche Gravitationskonstante). Dann schreiben sich die Einsteinschen Gravitationsgleichungen

$$\sum_k \frac{\partial^2 \gamma_{i\,k}}{(\partial x^k)^2} = -2\,\varepsilon\, T_{i\,k}. \tag{21}$$

[1]) L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **65**, 589, 1930.

Diese Gleichungen kann man leicht aus der Hamiltonfunktion

$$H = \tfrac{1}{2} F_a F_a^{\dagger} + \frac{1}{8} \frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial x^i} \frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial x^i} - \frac{1}{4} \frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial x^4} \frac{\partial \gamma_{rs}}{\partial x^4} - \frac{\varepsilon}{2} \gamma_{rs} T_{rs} \qquad (22)$$

ableiten, wenn man berücksichtigt, daß T_{ik} den Erhaltungssatz

$$\frac{\partial T_{ik}}{\partial x^k} = 0$$

erfüllt.

Nun kann man (21) leicht integrieren:

$$\gamma_{ik} = -\frac{\varepsilon L^2}{\pi^3} \sum_{r\,s\,\lambda\,\mu} \beta_{ik}^{r,\lambda;\,s,\mu}\, b_\lambda^{(r)}\, b_\mu^{\dagger\,(s)} \frac{w_r\, w_s^*}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|\,(\cos\Theta_{rs} - 1)}, \qquad (23)$$

wo Θ_{rs} den Winkel zwischen den beiden Vektoren $\vec{k}^{(s)}$ und $\vec{k}^{(r)}$ bezeichnet:

$$\cos\Theta_{rs} = \frac{\vec{k}^{(r)} \cdot \vec{k}^{(s)}}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|}.$$

Da γ_{ik} von erster Ordnung in ε ist, wird

$$\overline{H} - \tfrac{1}{2}\overline{F_a F_a^{\dagger}} = \overline{H} - \sum_{r\,\lambda} M_{r,\lambda}\, h\, \nu^{(r)}$$

von zweiter Ordnung in ε sein. Man bekommt nun die Näherung zweiter Ordnung, wenn man (23) in (22) einführt und die Diagonalglieder berechnet. So bekommt man für das zweite und dritte Glied von H:

$$H_6 = -\frac{1}{8} \sum_{\substack{j\,k\,i \\ i=1,2,3}} \frac{4\varepsilon^3 L^3}{\pi^3} \sum_{r\,s\,\lambda\,\mu} \sum_{r'\,s'\,\lambda'\,\mu'} \beta_{jk}^{r,\lambda;\,s,\mu} \beta_{jk}^{r'\lambda;\,s'\mu'}\, b_\lambda^{(r)} b_\mu^{\dagger\,(s)} b_{\lambda'}^{(r')} b_{\mu'}^{\dagger\,(s')} \frac{w_r\, w_s^*\, w_{r'}\, w_{s'}^*\, (k_i^{(r)} - k_i^{(s)})\,(k_i^{(r')} - k_i^{(s)})}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|\,|k^{(r')}|\,|k^{(s')}|\,(\cos\Theta_{rs} - 1)\cdot(\cos\Theta_{r's'} - 1)}$$

$$-\frac{1}{8} \sum_{j\,k} \frac{4\varepsilon^2 L^2}{\pi^3} \sum_{r\,s\,\lambda\,\mu} \sum_{r'\,s'\,\lambda'\,\mu'} \beta_{jk}^{r,\lambda;\,s,\mu} \beta_{jk}^{r',\lambda';\,s',\mu'}\, b_\lambda^{(r)} b_\mu^{\dagger\,(s)} b_{\lambda'}^{(r')} b_{\mu'}^{\dagger\,(s')} \frac{w_r\, w_s^*\, w_{r'}\, w_{s'}^*\, (|k^{(r)}| - |k^{(s)}|)\,(|k^{(r')}| - |k^{(s')}|)}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|\,|k^{(r')}|\,|k^{(s')}|\,(\cos\Theta_{rs} - 1)(\cos\Theta_{r's'} - 1)}$$

Um die Diagonalglieder dieses Ausdrucks zu erhalten, muß man $r = s$, $r' = s'$, oder $r = s'$, $s = r'$ setzen. Im ersten Falle sieht man leicht, daß die entsprechenden Raumintegrale gleich Null sind. Der zweite Fall ist der einzig mögliche. Es kommt auf die Summe $\sum_{j\,k} (\beta_{jk}^{r,\lambda;\,s,\mu})^2$ an; da sie kovariant gegenüber Drehungen ist, so bekommt man, wenn man die Achsenkreuze $O\,x\,y\,z$ und $\overset{\rightarrow}{\xi}^{r,\lambda}$, $\overset{\rightarrow}{\eta}^{r,\lambda}$, $\vec{k}^{(r)}$ zusammenfallen läßt:

$$\sum_{i\,k} (\beta_{ik}^{r,\lambda;\,s,\mu})^2 = \tfrac{1}{4}\,(1 - \cos\Theta_{rs})^2.$$

Nach (10) bekommt man für $\overline{H}_6$:

$$\overline{H}_6 = \frac{\varepsilon^2 c^2 h^3}{32\,\pi^2 L^3} \sum_{2\,s\,\lambda\,\mu} M_{r,\lambda}\,(M_{s,\mu} + 1) \frac{(|k^{(r)}| - |k^{(s)}|)^2 + \sum_i (k_i^{(r)} - k_i^{(s)})^2}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|}$$

$$= \frac{\varepsilon^2 c^2 h^3}{16\,\pi^2 L^3} \sum_{r\,s\,\lambda\,\mu}{}' M_{r,\lambda}\,(M_{s,\mu} + 1) \frac{|k^{(r)}|^2 + |k^{(s)}|^2 - |k^{(r)}|\,|k^{(s)}|\,(1 - \cos\Theta_{rs})}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|}.$$

Nun kann man für den letzten Teil von (22)

$$\overline{H}_1 = -\frac{\varepsilon}{2}\sum_{r\,s}\int \gamma_{r\,s}\,T_{r\,s}\,dv$$

$$= -\frac{\varepsilon^2}{\pi^2}\int \sum_{r\,s\,\lambda\,\mu}\sum_{r'\,s'\,\lambda'\,\mu'} \beta_{i\,k}^{r,\lambda;\,s,\mu}\,\beta_{i\,k}^{r',\lambda';\,s',\mu'}\,b_\lambda^{(r)}\,b_\lambda^{\dagger\,(s)}\,b_{\lambda'}^{(r')}\,b_{\mu'}^{\dagger\,(s')}\,\frac{w_r\,w_s^*\,w_{r'}\,w_{s'}^*}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|\,(\cos\Theta_{r\,s}-1)}\,dv$$

schreiben. Indem man auch nur die Diagonalglieder $r = s'$, $s = r'$ berücksichtigt, erhält man:

$$\overline{H}_I = \frac{\varepsilon^2\,c^2\,h^2}{4\,\pi^2\,L^3}\sum_{r\,s\,\lambda\,\mu} M_{r,\lambda}\,(M_{s,\mu}+1)\,(1-\cos\Theta_{r\,s}),$$

woraus folgt, daß die gesamte gravitationelle Störung der rein elektromagnetischen Energie $\sum_{r\,\lambda} M_{r,\lambda}\,h\,\nu^{(r)}$,

$$\overline{H}_G + \overline{H}_I = \frac{\varepsilon^2\,c^2\,h^2}{16\,\pi^2\,L^3}\sum_{r\,s\,\lambda\,\mu} M_{r,\lambda}\,(M_{s,\mu}+1)\,\frac{|k^{(r)}|^2+|k^{(s)}|^2}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|} \qquad (24)$$

beträgt.

Nach der Heisenberg-Paulischen Theorie hat Rosenfeld folgenden Ausdruck gefunden:

$$\overline{H}_G + \overline{H}_I = \frac{\varepsilon^2\,c^2\,h^2}{64\,\pi^2\,L^3}\sum_{r\,s}(\cos\Theta_{r\,s}+1) + \frac{\varepsilon^2\,c^2\,h^2}{16\,\pi^2}\sum_r\frac{1}{L^3}$$

$$+\frac{\varepsilon^2\,c^2\,h^2}{64\,\pi^2\,L^3}\sum_{r\,s\,\lambda\,\mu}\frac{|k^{(r)}|^2+|k^{(s)}|^2}{|k^{(r)}|\,|k^{(s)}|}\,(2\,M_{r,\lambda}+1)\,(2\,M_{s,\mu}+1). \qquad (25)$$

Durch Vergleich mit unserer Endformel (24) sehen wir, daß in unserer Theorie die Glieder der ersten Zeile fortfallen; sie rühren evidenterweise her von der unendlichen Nullpunktsenergie der Strahlung. Ferner aber muß man das in der zweiten Zeile auftretende Produkt

$$(2\,M_{r,\lambda}+1)\,(2\,M_{s,\mu}+1) = 4\,M_{r,\lambda}\,M_{s,\mu} + 2\,M_{r,\lambda} + 2\,M_{s,\mu} + 1,$$

mit dem in (24) vorkommenden

$$4\,M_{r,\lambda}\,M_{s,\mu} + 4\,M_{r,\lambda}$$

vergleichen; wieder ist hier das von der Anzahl der Lichtquanten unabhängige Glied verschwunden.

Natürlich ist wie in der Rosenfeldschen Arbeit die Wechselwirkungsenergie eines einzelnen Lichtquants mit dem Gravitationsfeld unendlich, da sie

$$\frac{\varepsilon^2\,c^2\,h^2}{16\,\pi^2\,L^3}\sum_{s,\mu}\frac{|k^{(r)}|^2+|k^{(s)}|^2}{|k^{(r)}|\cdot|k^{(s)}|}$$

beträgt.

So haben wir gezeigt, daß diese prinzipielle Schwierigkeit der Feldquantelungsmethode gar nichts mit der Nullpunktsenergie der Strahlung zu tun hat. Diese Nullpunktsenergie liefert nämlich nur additive Glieder und spielt bei der Wechselwirkung mit den verschiedenen anderen (materiellen oder gravitationellen) Wellen keine Rolle. Das Hauptproblem der Quantentheorie besteht also nicht in der Beseitigung dieser unendlichen additiven Energie (wahrscheinlich auch nicht der elektrostatischen Selbstenergie des Elektrons), sondern in einer korrekten Formulierung der Wechselwirkung.

Für viele freundliche Ratschläge bin ich Herrn Dr. L. Rosenfeld Dank schuldig.

Zürich, 24. Mai 1931.

Über die solare Komponente der Ultrastrahlung.

Von **V. F. Hess** in Graz und **W. S. Pforte** in Halle.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1931.)

Neue Messungen der harten Ultrastrahlung mittels einer Hoffmannschen Zwillings-Hochdruckapparatur ergeben ein weiteres, stark beweisendes Argument für die Existenz einer Solarkomponente der Ultrastrahlung: der tägliche Gang der Ionisation zeigt — bei allseitiger Abschirmung durch 10 cm Bleipanzer — ein deutliches Maximum um 12^h mittags (Ortszeit). Der maximale Anteil der Solarkomponente an der Gesamtstrahlung beträgt etwa $5^0/_{00}$. Aus dem Verlauf der Tageskurve konnte der Absorptionskoeffizient der Sonnenkomponente zu etwa $\mu = 5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ (H_2O) ermittelt werden. Unter Zugrundelegung dieses Wertes wurde ferner die jahreszeitliche und die geographische Abhängigkeit der Sonnenkomponente der Ultrastrahlung vorausberechnet.

Durch Analyse der Präzisionsregistrierungen der kosmischen Ultrastrahlung in Muottas Muraigl (2456 m) im Oberengadin von G. Hoffmann und F. Lindholm[1]) bzw. F. Lindholm[2]) kam der eine von uns (Hess) vor kurzem[3]) zu dem Ergebnis, daß die Sonne einen zwar geringen, aber doch nachweisbaren Beitrag zur gesamten Ultrastrahlung liefert und daß die solare Komponente, die nur etwa $5^0/_{00}$ der Gesamtstrahlung ausmacht, ebenso hart sei, wie die totale Ultrastrahlung im Mittel.

Einer von uns (Pforte) hat nun neue Registrierungen der harten Ultrastrahlung in Halle mit gepanzerten Hochdruckionisationskammern durchgeführt. Es wurde eine Abhängigkeit der Strahlung von der mittleren Sonnenzeit gefunden, die in Fig. 1 dargestellt ist[4]). Es ist aufgetragen die mittlere Sonnenzeit (MEZ) als Abszisse; die Intensität der harten Ultrastrahlung (in willkürlichen Einheiten) als Ordinate. Diese Kurve stellt ein noch anschaulicheres, direkteres Argument für die Existenz der Solarkomponente der Ultrastrahlung dar.

Die Apparatur ist bereits beschrieben worden[5]). Sie besteht aus zwei Hochdruckionisationskammern mit gemeinsamer elektrostatischer Kompensation. Der Kompensationsvorgang ist stetig. Die Apparatur

[1]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beiträge zur Geophysik **20**, 12, 1928.

[2]) F. Lindholm, ebenda **22**, 141, 1929; **26**, 416, 1930.

[3]) V. F. Hess, Die Naturwissensch. **18**, 1094, 1930; Nature **127**, 10, 1931.

[4]) Die Kurve wurde bereits gelegentlich eines Vortrags vor den wiss. Beamten und geladenen Gästen des Siemens-Konzerns von V. F. Hess am 11. Dezember 1930 in Berlin-Siemensstadt gezeigt.

[5]) W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930.

arbeitet voll automatisch. Die beiden großen Meßkammern waren (für eine spezielle Untersuchung) übereinandergelegt. Sie waren von einem Bleipanzer von 10 cm Stärke umgeben (seitlich 7 cm Eisen). Der Einfluß von radioaktiver Umgebungsstrahlung oder anderer weicher Strahlung war damit auf einen äußerst kleinen Betrag zurückgedrängt. Die Hauptachse der Kammern lief in der Richtung Ost-West. Der Meßort war ein Keller des physikalischen Instituts Halle, der 2 m unter der Erde liegt. Die Messungen fanden im März 1930 statt (14. bis 29. März 1930). Sämtliche Meßwerte sind auf konstantem Luftdruck mittels eines Luftdruckkoeffizienten $-1{,}25\%$/cm Hg reduziert. Die Summierung aller Barometerstände während der Meßzeit ergibt keinen der beobachteten Kurve um-

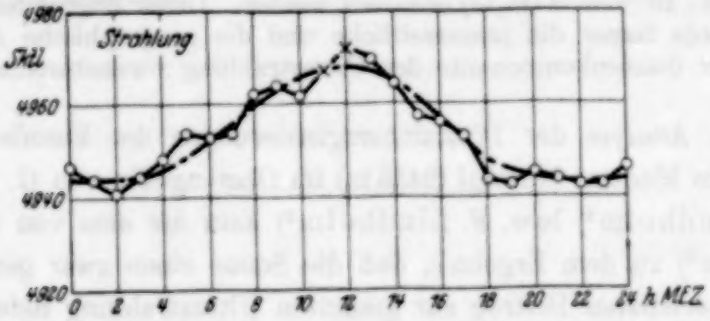


Fig. 1. Abhängigkeit der harten Ultrastrahlung von der mittleren Sonnenzeit.

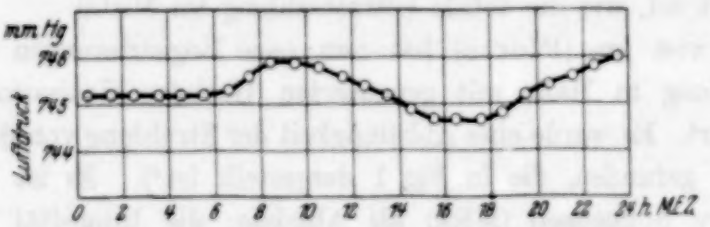


Fig. 2. Mittelwert des Luftdrucks in der Meßzeit.

gekehrt ähnlichen Verlauf (siehe Fig. 2). Die Meßpunkte der Kurve wurden aus insgesamt 540 Stundenmeßwerten bestimmt. Jeder Punkt ist das Mittel aus etwa 23 Werten. Sind die Meßwerte (also der korrigierte Lauf des Elektrometerfadens pro Stunde) der Bomben $a_1 \ldots a_r$ bzw. $b_1 \ldots b_r$, so wird aufgetragen: $a_n + a_{n+1} + \frac{b_n}{\Theta} + \frac{b_{n+1}}{\Theta}$ (Θ ist der Reduktionsfaktor, der Bombe B auf A bezieht). Wegen der starken Korrelation[1]) der Schwankungen bei übereinanderliegenden Gefäßen wird nicht direkt der Wert $a_n + b_n$ benutzt. Die Meßgenauigkeit der Apparatur beträgt

[1]) G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930, sowie eine demnächst in der ZS. f. Phys. erscheinende Arbeit von W. S. Pforte.

0,1%. Die maximale Schwankung der Einzelwerte der Ultrastrahlung beträgt in Halle mit diesen Apparaturen $\pm$ 1,1% (bei konstantem Luftdruck). Die wahrscheinliche maximale Schwankung der Summenkurve betrüge also etwa 0,23%.

Die Kurve in Fig. 1 zeigt ein deutliches Maximum bei 12^h. Der Aufstieg und der Abfall scheint dem Sonnenstand zu folgen. Die Kurve zeigt eine gute Symmetrie. Das Maximum liegt bei 4968 (willkürlichen Einheiten); der Nachtwert bei 4944; die Differenz 24 kann als Maß für die relative Maximalstärke (Mittagsintensität) der solaren Komponente der Ultrastrahlung aufgefaßt werden. Sie würde also 24/4944 = etwa $5^0/_{00}$ der gesamten Ultrastrahlung ausmachen.

Die Kurve kann nicht vorgetäuscht sein durch Temperaturänderungen im Meßraum, durch Schwankung des Kompensationsstroms oder der Hilfsspannungen, da diese Größen sehr konstant gehalten wurden. Ein Einfluß des (bekannten) Emanationsgehalts der Atmosphäre, der bei Messungen der weichen Strahlung von maßgebender Bedeutung ist, ließ sich nicht feststellen.

Man kann aus dieser experimentellen Tageskurve die relativen Intensitäten (Mittelwerte aus dem auf- und absteigenden Kurvenast) zu den verschiedenen Tageszeiten ablesen und findet folgende Tabelle:

Tabelle 1.

Tageszeit MEZ	Intensität der Solarkomponente (in relativen Einheiten)	$\frac{I_t}{I_{12}}$ bezogen auf den Mittagswert = 100
12^h	24	100
11 und 13^h	23,2	96,7
10 „ 14	21,2	88,4
9 „ 15	18,5	77,0
8 „ 16	14,7	61,3
7 „ 17	(10,2)	(42,5)
6 „ 18	(5,7)	(23,8)

Die beiden letztgenannten Werte 7^h (17^h) und 6^h (18^h) sind in Klammern gesetzt, da sie nur eine geringe Genauigkeit besitzen können.

Diese relativen Intensitäten der Solarkomponente entsprechen nun einfach den bei den betreffenden Sonnenhöhen in der Atmosphäre durchlaufenen Strahlenwegen.

Für eine Näherungsrechnung wird es ausreichen, die Absorption der Strahlen in einer homogenen Atmosphäre ins Auge zu fassen, die bei senkrechter Inzidenz einer Wasserschicht von 1020 cm Dicke (d_0) in Halle

entspräche. Rechnet man nun die Zenitdistanzen z der Sonne für die verschiedenen Tageszeiten zur Jahreszeit der Beobachtung (Ende März für Halle), so erhält man die Werte der Tabelle 2. In dieser sind auch gleich die bei den betreffenden Sonnenständen in der homogenen Wasseratmosphäre wirklich durchlaufenen Wege $d = d_0 \sec z$ angegeben. Da nur das Verhältnis der Intensität I_t zur Tageszeit t und der Mittagsintensität I_{12} wesentlich ist, so sind zur Berechnung des Intensitätsverhältnisses gemäß der Formel

$$\frac{I_t}{I_{12}} = e^{-\mu d_0 (\sec z_t - \sec z_{12})}$$

$$\left(z \text{ Zenitdistanz}; \sec z = \frac{1}{\cos z}\right)$$

die Differenzen der durchstrahlten Sichtdicken d_0 $(\sec z_t - \sec z_{12})$ ebenfalls aufgeführt (in Wasseräquivalent).

Tabelle 2.

Halle a. d. S. $\varphi = 51{,}49^0$ n. Br.; $\lambda = 12{,}0^0$, $h = 100$ m; $\delta_0 = 1^0\,48'$ S $\rightarrow 3^0\,40'$ N (berechnet für $3^0\,24$ N).

Tageszeit	Winkel	Zenitdistanz	sec z_t	d_0 sec z_t	$(d_0 \sec z_t - d_0 \sec)$
12^h	0	$48^0\ 4'$	1,496	1526 cm H_2O	—
$11^h30'$ und $12^h30'$	$7^0\,30'$	$48\ 28$	1,508	1538	12 cm H_2O
11^h „ 13^h	15^0	$49\ 41$	1,546	1577	51
10^h „ 14^h	30	$54\ 12$	1,710	1744	218
9^h „ 15^h	45	$60\ 55$	2,057	2100	574
8^h „ 16^h	60	$69\ 3$	2,798	2854	1328
7^h „ 17^h	75	$78\ 2$	4,823	4920	3394
6^h „ 18^h	90	$87\ 20$	21,560	22000	20474

Entnimmt man nun der Tabelle 1 die Verhältniszahlen der experimentell gefundenen Intensitäten der Ultrastrahlung zu beliebiger Tageszeit, zu der am Mittag, die der Formel entsprechen:

$$\frac{I_t}{I_{12}} = e^{-\mu d_0 (\sec z_t - \sec z_{12})},$$

so kann man mittels einer die Funktion $y = e^{-x}$ darstellenden Tafel[1]) und den aus Tabelle 2 entnommenen Zahlenwerten für die Differenzen d_0 $(\sec z_t - \sec z_{12})$ mit einem Schlage die Werte des (Wasser)absorptionskoeffizienten der Solarkomponente entnehmen.

---

[1]) Z. B. K. Hayashi, Fünfstellige Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen sowie der Funktionen e^x und e^{-x} mit den natürlichen Zahlen als Argument. Berlin und Leipzig 1921, Vereinig. wissenschaftlicher Verleger.

Tabelle 3.

Tageszeit	$e^{-\mu d_0 (\sec z_t - \sec z_{12})}$	$\mu (d_0 \sec z_t - d_0 \sec z_{12})$	μ berechnet
11h und 13h	0,967	0,033	$6{,}47 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1}
10h „ 14h	0,884	0,123	5,65
9h „ 15h	0,770	0,261	4,55
8h „ 16h	0,613	0,490	3,69
7h „ 17h	0,425	0,855	2,52

Aus der letzten Spalte sieht man sofort, daß der Absorptionskoeffizient der solaren Ultrastrahlung sich scheinbar um so kleiner (die Strahlung also um so härter) ergibt, je schiefer die Inzidenzrichtung gewählt wird. Allzu große Bedeutung darf man diesem Umstande indes wohl kaum beimessen, da die Intensitätswerte um so ungenauer werden, je weiter man sich vom Mittagswert entfernt und die Apparatur sich auch etwas unter dem Erdboden befand. Die ersten vier Härtewerte zeigen immerhin deutlich, daß (nach Filtration der Strahlung durch den 10 cm dicken Bleipanzer) die solare Komponente der Ultrastrahlung außerordentlich große Härte besitzt: im Mittel würde die Strahlung — entsprechend einem Absorptionskoeffizienten $\mu_{H_2O} = 5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ — durch eine Wasserschicht von 14 m Dicke erst zur Hälfte absorbiert werden.

Für die gesamte Ultrastrahlung ergibt sich im Meeresniveau nach Steinke[1]) zwischen 10 und 20 cm dicken Bleischichen ein Absorptionskoeffizient (auf Wasser bezogen) von $8{,}4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$, bei Durchgang durch nur 10 cm Blei würden aber doch noch wesentlich weichere Komponenten vorhanden sein. Die von dem einen von uns in einer früheren Mitteilung geäußerte Ansicht[2]), daß die solare Komponente der Ultrastrahlung mindestens ebenso hart sei wie die gesamte Ultrastrahlung, scheint hierdurch sehr gut bestätigt.

Man kann nun natürlich noch den umgekehrten Weg gehen und aus der Formel

$$\frac{I_t}{I_{12}} = e^{-\mu d (\sec z_t - \sec z_{12})}$$

unter Einsetzung verschiedener Zahlenwerte für μ die Tageskurve der Solarkomponente für einen gegebenen Beobachtungsort zu beliebiger Jahreszeit angeben. Dies wurde für Halle ($\varphi = 51^\circ 28'$ n. Br., $\delta_0 = +3^\circ 24'$ für Ende März) für drei Fälle durchgeführt.

1. $\mu = 5{,}7 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ (größter Wert von μ, aus Ballonbeobachtungen mit unabgeschirmten Apparaten gerechnet).

[1]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.
[2]) V. F. Hess, l. c.

2. $\mu = 2{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$, dem im Meeresniveau für unabgeschirmte Apparate gewöhnlich angegebenen Wert.

3. $\mu = 5{,}1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$, also ein für eine härtere Komponente der Ultrastrahlung geltender Wert.

Die mit dem letztgenannten Wert von μ gerechnete Tageskurve (nach Ortszeit) ist in der Fig. 3 als strichlierte Kurve (II) wiedergegeben. Die Umrechnung auf mitteleuropäische Zeit bedingt eine unbedeutende Verschiebung (um 17 Minuten) nach rechts (punktierte Kurve III). Die dick ausgezogene Kurve I mit den Meßpunkten ist die ausgeglichene experimentelle Tageskurve.

Man sieht auch hier sehr schön, wie gut sich die unter der Annahme $\mu = 5{,}1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Wasser) gerechnete Kurve den Beobachtungen anschmiegt, besonders in dem Hauptbereich 9 bis 15^h. Die für die weicheren

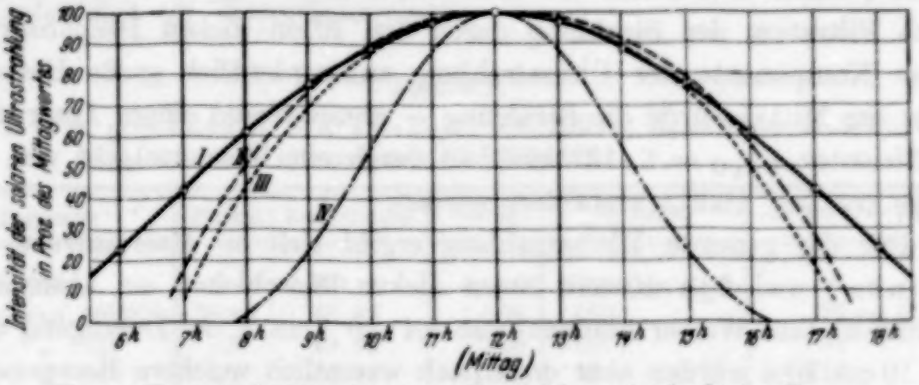


Fig. 3. Theoretische Tageskurven im Vergleich zur beobachteten Kurve.
Kurve I: experimentelle Tageskurve in Halle.
„ II: theoretische Tageskurve nach Ortszeit.
„ III: „ „ nach MEZ.
(beide berechnet mit $\mu = 5{,}1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$).
Kurve IV: theoretische Tageskurve, berechnet mit $\mu = 2{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Komponenten $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ und gar $\mu = 5{,}7 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ gerechneten Tageskurven ergeben einen ganz abweichenden Verlauf; in der Figur wurde der Übersichtlichkeit halber nur die erstgenannte (mit $\mu = 2{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$) als Kurve IV eingezeichnet. Die Kurve mit $\mu = 5{,}7 \cdot 10^{-3}$ würde noch weiter unterhalb zu liegen kommen.

Man kann umgekehrt aus diesen theoretischen Tageskurven sehr deutlich ersehen, daß die Schärfe der einzelnen Maxima, die z. B. zu erwarten wäre, wenn ausgezeichnete, engbegrenzte Himmelsgebiete stärker strahlen würden, als andere, um so ausgeprägter sich gestaltet, je weicher die Strahlung ist.

Mit den oben gezogenen Schlüssen über die Absorptionskoeffizienten der solaren Ultrastrahlung soll durchaus nicht gesagt sein, daß diese Solar-

komponente nur aus harten Strahlen von einem ungefähren Absorptionskoeffizienten $\mu = 5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ besteht. Man muß bedenken, daß eventuell vorhandene weichere Komponenten sehr viel schwieriger nachweisbar wären: von diesen wäre nach Durchquerung der Atmosphäre und des Bleipanzers nur ein äußerst geringer Teil übrig. Aber auch wenn der Effekt dieses Teiles an sich mit nach oben ungepanzerten Apparaten noch nachweisbar wäre, so würde er überdeckt durch sekundäre Einflüsse, z. B. den von mehreren Autoren festgestellten allgemeinen Anstieg der Ionisation am Nachmittag, der durch Änderung der Streueffekte infolge der Auflockerung der Atmosphäre bei zunehmender Erwärmung, durch Einwirkung des Emanationsgehalts der Luft u. ä. bewirkt werden kann. Diese Einflüsse können (zum Teil) erst durch starke Panzerung der Apparate genügend herabgedrückt werden.

Um den durch die Verschiedenheit des Sonnenstandes bedingten jahreszeitlichen Effekt bei der solaren Ultrastrahlung näher zu untersuchen, wurden für die geographische Breite 46° 30′ (südl. Mitteleuropa, z. B. Muottas Muraigl in Engadin) die mittägigen Zenitdistanzen z_w und z_s der Sonne zur Zeit des Winter- und Sommersolstitiums und die Intensitätsverhältnisse der solaren Ultrastrahlung für verschiedene Annahmen betreffs des Absorptionskoeffizienten berechnet, und zwar für

$$\mu_{H_2O} = 5 \cdot 10^{-4};\quad 1 \cdot 10^{-3};\quad 2{,}5 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad 5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Das Verhältnis des mittägigen Intensitätsmaximums im Dezember zu dem im Juni ergibt sich aus der Beziehung

$$\frac{I_w}{I_s} = e^{-\mu\, d_0\,(\sec z_w - \sec z_s)}.$$

Setzt man für das Meeresniveau das Wasseräquivalent der homogenen Atmosphäre $d_0 = 1030\,\mathrm{cm}$ und die Zenitdistanzen $z_w = 67° 50′$ (Winter) und $z_s = 23° 18′$ (Sommer), so erhält man die folgenden Zahlen:

für $\mu_{H_2O} =$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$
$I_w/I_s =$	0,45	0,20	0,018	0,00032

Wenn also die solaren Ultrastrahlen hauptsächlich aus weicheren Strahlen bestünden (dritte und vierte Vertikalspalte), so wäre die Aussicht, in den Wintermonaten den Solareffekt nachzuweisen, auch für das südliche Mitteleuropa verschwindend gering.

Nachdem aber aus der gezeigten Kurve gefunden wurde, daß auch harte Strahlung von $\mu = 5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ vorhanden ist, so wäre für diese Komponente der Effekt im Winter doch noch etwa halb so groß wie im Sommer.

Analoge Betrachtungen lassen sich auch für die Intensitäten der Solarkomponente in verschiedenen geographischen Breiten anstellen.

Nimmt man $\mu = 5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$, so würde z. B. die Solarkomponente in Åbisko (Nordschweden 68° 21′ n. Br.) im Sommer nur etwa 15% schwächer sein, wie unter 47° n. Br.

Eine genaue Berechnung der Breitenabhängigkeit der solaren Ultrastrahlung müßte auch noch die Veränderung der Atmosphärenhöhe und der Luftdruckverteilung mit der geographischen Breite berücksichtigen. Bei der Kleinheit der Solarkomponente hat es wohl keinen Zweck, schon jetzt diese Betrachtungen auszuführen.

Die hier gegebenen, auf die gezeigte experimentelle Tageskurve der Ultrastrahlung gegründeten Betrachtungen bilden eine schöne Bestätigung der in der ersten Mitteilung über die Solarkomponente gezogenen Schlüsse: *Sonne und Fixsterne liefern Beiträge zur Ultrastrahlung. Ob daneben auch Ultrastrahlung im interstellaren Raum entsteht, ist heute wohl noch nicht entschieden.* Die verhältnismäßig große Härte der solaren Komponente läßt vermuten, daß die Massenvernichtung z. B. bei Umwandlung eines Protons und eines Elektrons in Strahlung (Jeans) eine der primären Ursachen des stellaren und solaren Teiles der Ultrastrahlung ist. Durch sukzessive Comptonprozesse würden neben der sehr harten Primärstrahlung ($\lambda = 1{,}3 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}$) noch weichere Strahlen entstehen, deren Gesamtheit dem beobachteten solaren bzw. stellaren Effekt der Ultrastrahlung entspräche.

Die für die beschriebenen Registrierungen der Ultrastrahlung benutzten Apparate wurden hergestellt mit Mitteln, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt hatte. Es sei ihr hierdurch der beste Dank ausgesprochen.

Graz, Lehrkanzel für experimentelle Physik.

Halle, Institut für experimentelle Physik.

Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen.

II. Widerstandsmessungen.

Von **Alfred Coehn** und **Hans Jürgens** in Göttingen.

Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1931.)

Die Bewegung des Wasserstoffs unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes in Drähten aus Palladium und Palladiumlegierungen läßt sich an der Widerstandsänderung der Drähte verfolgen.

A. Palladium.

1. Nachweis der positiven Ladung des Wasserstoffs im Palladium durch Widerstandsmessungen. Der Beweis, daß Wasserstoff innerhalb eines stromdurchflossenen Palladiumdrahtes zum negativen Ende wandert, ist in einer vorhergehenden Arbeit[1]) dadurch erbracht worden, daß das mittlere Stück eines geeignet gebogenen Palladiumdrahtes bis zur Sättigung elektrolytisch beladen und dann der Draht nach Stromdurchgang auf das Eintreffen des Wasserstoffs an immer entfernteren Stellen untersucht wurde. Diese Untersuchung geschah, indem die verschiedenen Drahtstellen mit einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure berührt wurden, die zu einer Normalelektrode führte, so daß das Auftreten des Wasserstoffs an der berührten Drahtstelle sich aus der Potentialdifferenz erkennen ließ. Mit Hilfe dieser Potentialmethode wurde schließlich die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs im Felde von 1 Volt pro Zentimeter bestimmt.

Die Anschauung, von der diese Versuche ihren Ausgang genommen hatten[2]), daß der Wasserstoff im Palladium in der Form von Protonen vorhanden sei, wird mit der Begründung, die in der „Schlußbemerkung" der vorangegangenen Arbeit gegeben ist, trotz gewisser dort diskutierter Bedenken als heuristisch bewährt auch weiterhin beibehalten. Da aber die gefundenen Tatsachen für die Weiterbildung der Anschauungen vom Mechanismus des Elektrizitätstransportes durch feste Metalle von Bedeutung sein dürften, überdies auch zu einem Urteil über die Einordnung des Wasserstoffs in das Kristallgitter des Metalls Anlaß geben und zudem auf bisher nicht erörterte Beziehungen weisen, schien es geboten, noch

---

[1]) A. Coehn u. W. Specht, ZS. f. Phys. **62**, 1, 1930.
[2]) A. Coehn, Die Naturwissensch. **16**, 183, 1928.

auf einem von der „Potentialmethode" unabhängigen Wege die Wanderung des Wasserstoffs in einem Palladiumdraht zu verfolgen.

Das Prinzip der zweiten Methode ist in einem kurzen Vortrage vor der Bunsen-Gesellschaft bereits angegeben worden[1]). Der Widerstand eines Palladiumdrahtes nimmt bei elektrolytischer Beladung mit konstanter, so kleiner Stromstärke, daß keine Gasentwicklung stattfindet, proportional der Zeit zu bis zu einem Grenzwert, den wir der Kürze halber im folgenden als Sättigungszustand bezeichnen wollen. Die darüber von F. Fischer[2]) angestellten, in der Kurve Fig. 1 leicht übersehbar dargestellten Messungen wurden wiederholt und führten zu genauer Bestätigung

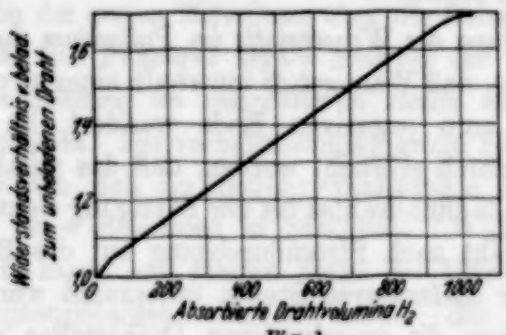


Fig. 1.

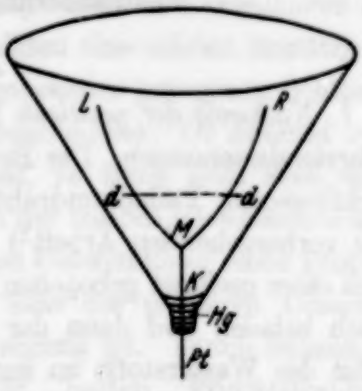


Fig. 2.

seiner Angaben. Ein mit Wasserstoff bis zum Konstantbleiben des Widerstandes gesättigter Palladiumdraht enthält rund 1000 Drahtvolumina Wasserstoff und zeigt eine Widerstandserhöhung auf das 1,69fache des Anfangswiderstandes.

Es sollte nun versucht werden, die Bewegung des Wasserstoffs innerhalb eines Palladiumdrahtes an der allmählichen Widerstandsänderung beladener und vorher unbeladener Stellen zu erkennen. Dazu wurde ein 0,1 mm starker, etwa 10 cm langer Palladiumdraht[3]) *LR* U-förmig gebogen (Fig 2), in seiner Mitte *M* ein zweiter etwa 2 cm langer Palladiumdraht angeschweißt und das Ganze durch kurzes Eintauchen in konzentrierte Salzsäure gereinigt. Die Enden des Palladiumdrahtes *L* und *R* wurden fest um 0,3 mm starke Platindrähte gewickelt, die über zwei Telephonbuchsen den Anschluß an die einzelnen Stromkreise ermöglichten. Der Palladiumdraht wurde bis zur Grenze *dd* in n/1 Schwefelsäure getaucht

[1]) A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **35**, 676, 1929.
[2]) F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906.
[3]) Der von W. C. Heraeus-Hanau bezogene Draht enthielt 0,05 bis 0,1% Platin.

und längs dKd elektrolytisch mit Wasserstoff bis zur Sättigung beladen. Bei einer Beladestromstärke von 0,01 Amp. betrug die dazu erforderliche Beladungsdauer etwa 50 Minuten. Um nach dem Emporheben des Drahtes aus der verdünnten Schwefelsäure die Einwirkung des Sauerstoffs der Umgebung auf den Wasserstoff an der Oberfläche des Palladiums nach Möglichkeit auszuschalten, wurde der Draht, wie es die Figur zeigt, in ein trichterförmiges Gefäß mit Xylol gebracht, auf dessen Boden sich einige Tropfen Quecksilber befanden, in welches der Draht mit dem Ende K eintauchte. Vom Quecksilber führte ein in den Boden eingeschmolzener Platindraht nach außen. Es war so ermöglicht, die beiden Hälften des beladenen Drahtes ML und MR zu zwei Zweigen einer Wheatstoneschen Brücke zu machen, deren beide andere Zweige durch den Meßdraht gebildet wurden. Schickt man nun durch den Palladiumdraht zwischen

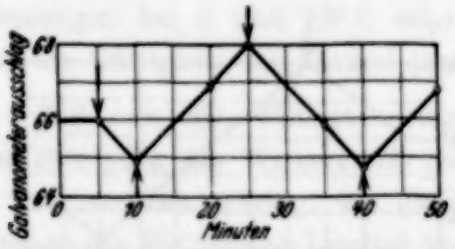


Fig. 3.

Fig. 4.

L und R einen Strom, so findet entsprechend den Potentialmessungen der vorangegangenen Arbeit eine bevorzugte Wanderung des Wasserstoffs nach dem kathodisch polarisierten Drahtende statt. Es muß also der Widerstand der Drahtseite, die der Kathode zugekehrt ist, zunehmen. Das als Nullinstrument dienende Spiegelgalvanometer gab für eine Widerstandsänderung in der Brücke von 0,01 Ohm einen Ausschlag von 17 Skalenteilen.

Die beiden Widerstände ML und MR wurden in der Brücke abgeglichen und dann ein Strom von 1,8 Amp. durch den Draht geschickt. Um die Stromwärme vom Draht abzuführen, wurde das Xylolbad, in dem er sich befand, mit fließendem Wasser gekühlt, wodurch eine Temperatur des Xylols von 18° festgehalten werden konnte. Von Zeit zu Zeit wurde der Strom unterbrochen und der Galvanometerausschlag gemessen. Es zeigte sich, daß schon nach einem Stromschluß von wenigen Minuten die Widerstandsänderung im erwarteten Sinne zu erkennen und meßbar geworden ist. Bei Stromumkehr gehen die Widerstandsänderungen zurück, und weiterhin erhält man Galvanometerausschläge im entgegengesetzten Sinne. Die Fig. 3 und 4 geben zwei Beispiele wieder, bei denen nach Ab-

gleichung der Widerstände vor Stromdurchgang die Stromrichtung mehrmals umgekehrt wurde; die Stromumkehr ist durch Pfeilspitzen markiert. Beide Versuche sind mit *demselben* Draht, aber unter Variierung der Stromdurchgangszeiten ausgeführt. Man erkennt, daß in gleichen Zeitsummen *insgesamt* der Wasserstoff durch den Strom nach beiden Seiten gleich weit geführt wurde. In Fig. 5 und 6 sind zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit des Phänomens zwei an *verschiedenen* Drähten ausgeführte Versuche dargestellt.

Bemerkt sei noch, daß die Wanderung des Wasserstoffs und die Umkehr der Wanderungsrichtung sich gut in einem Vorlesungsversuch demonstrieren lassen.

2. Bestimmung der durch einen Strom überführten Anzahl Protonen. Wenn die Abhängigkeit der durch elektrolytische Wasserstoffbeladung

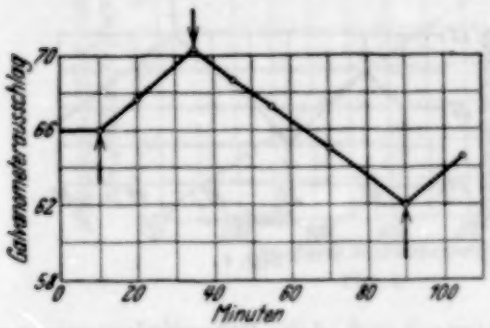


Fig. 5.

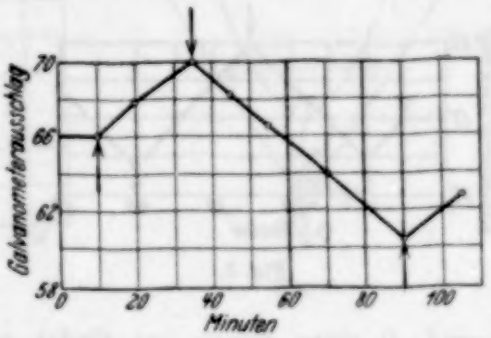


Fig. 6.

hervorgerufenen Widerstandserhöhung eines Palladiumdrahtes von der Menge des absorbierten Wasserstoffs bekannt ist, so ist es auf Grund des gewonnenen Ergebnisses möglich, quantitative Angaben über die Beteiligung des Wasserstoffs an der Elektrizitätsleitung im wasserstoffhaltigen Palladium zu machen. Es läßt sich von den beobachteten Widerstandsänderungen auf die absolute Menge des durch den Strom transportierten Wasserstoffs schließen.

F. Fischer hat die Widerstandserhöhung von Palladiumdrähten verschiedener Dimensionen in Abhängigkeit von der in Drahtvolumen ausgedrückten Menge okkludierten Wasserstoffs untersucht. Er fand (vgl. Fig. 1), daß die ersten Mengen Wasserstoff bis zu 30 Drahtvolumina den Widerstand des Palladiums stark erhöhten. Zwischen etwa 30 und 925 absorbierten Volumenteilen war die Widerstandserhöhung proportional der aufgenommenen Menge Wasserstoff, um dann verlangsamt bis zu einem konstant bleibenden Wert anzusteigen. Im Bereich des von 30 bis 925 Drahtvolumina aufgenommenen Wasserstoffs läßt sich also aus

dem Verhältnis der Widerstände des beladenen und unbeladenen Palladiumdrahtes direkt die aufgenommene Menge Wasserstoff in Drahtvolumina angeben.

Fischer war es gelungen, die Abhängigkeit des Widerstandsverhältnisses von der okkludierten Gasmenge durch eine einfache Formel auszudrücken:

$$\frac{w}{w_0} = A + B \cdot H,$$

worin w/w_0 das Verhältnis des gemessenen Widerstandes zum Anfangswiderstand bedeutet, H die Anzahl okkludierter Drahtvolumina Wasserstoff; A und B zwei Konstanten:

$$A = 1{,}0292; \qquad B = 0{,}000\,668.$$

Messungen bei 0 und 18° C zeigten, daß diese Temperaturunterschiede auf die Gültigkeit der Formel praktisch keinen Einfluß ausüben.

Soll nun die Widerstandsmethode, die den *qualitativen Nachweis* der Bewegung des Wasserstoffs im elektrischen Felde ebenso sicher, aber in kürzerer Zeit erbringt wie die Potentialmethode, zur *quantitativen Erfassung* des Phänomens benutzt werden, so ist zu erwähnen, daß es *andere* Größen sind, die auf den beiden Wegen zur Messung gelangen. Die Potentialmethode ließ durch Abtasten am Draht die *Strecke* erkennen, um die der Wasserstoff in bestimmten Zeiten gewandert ist, sie sagt aber nichts aus über die *Menge* von Wasserstoff, die sich im Draht bewegt hat. Dagegen läßt sich aus der Widerstandsmessung direkt nicht die Wanderungsgeschwindigkeit angeben, sondern die Wasserstoffmenge, die aus der einen Drahthälfte in die andere überführt worden ist. Da deren Feststellung zur Erkenntnis weiterer quantitativer Beziehungen führt, wurde die Abhängigkeit der überführten Wasserstoffmenge von der Strommenge bei verschiedenen Feldstärken ermittelt.

Als Versuchsanordnung dazu diente die bereits beschriebene. Die Widerstände der Drahtlängen LS und SR seien mit a_0 und b_0 bezeichnet (vgl. Fig. 7). Wir messen am Palladiumdraht vor der Beladung mit Wasserstoff

$$a_0 + b_0 = g_0, \quad \frac{a_0}{b_0} = c_0.$$

Aus diesen Beziehungen werden a_0 und b_0 ermittelt.

Wird nun der Draht mit dem Ansatzstück SM bis zur Grenze dd kathodisch mit Wasserstoff bis zur Sättigung beladen, so vergrößern

sich a_0 und b_0 auf a' und b', die wie vorher in der Brücke bestimmt werden aus

$$a' + b' = g, \quad \frac{a'}{b'} = c'.$$

Wir kennen nunmehr a' und b' und damit auch das Widerstandsverhältnis $\frac{a'}{a_0}$ und $\frac{b'}{b_0}$. Daraus ist es möglich, mit Hilfe der Formel von Fischer[1]) die von den Drahtzweigen a_0 bzw. b_0 durch elektrolytische Beladung aufgenommene Menge Wasserstoff in Vielfachen des Drahtvolumens anzugeben:

$$\frac{a'}{a_0} = A + B \cdot H_1; \quad \frac{b'}{b_0} = A + B \cdot H_2.$$

H_1 und H_2 sind die von den beiden Drahthälften a_0 bzw. b_0 aufgenommenen Drahtvolumen Wasserstoff. Diffundieren geringe Mengen über die Grenze dd hinaus in die unbeladenen Teile von LS und RS, so entsteht dadurch kein Fehler, denn der Widerstand eines nur streckenweise mit Wasserstoff beladenen Drahtes ist nach den Messungen der vorhergehenden Arbeit unabhängig von der Verteilung des Wasserstoffs im Draht. Aus dem Ansatzstück SM kann kein Wasserstoff in den Draht diffundiert sein, da ja bei S kein Diffusionsgefälle besteht und SM im Sättigungszustand ist. Überdies wurde am Schluß eines jeden Versuchs geprüft, ob der Gesamtgehalt der beiden Drahthälften an Wasserstoff unverändert geblieben war. Die Summe $a' + b' = g$ war stets konstant geblieben; es war also weder Wasserstoff von SM in den oberen Draht hineindiffundiert, noch Wasserstoff aus dem Draht entwichen.

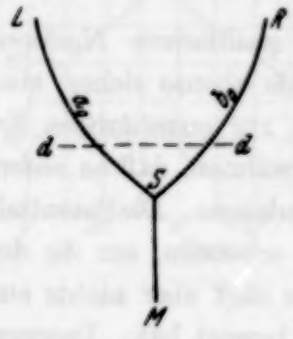


Fig. 7.

Wird nun an die Enden des Drahtes LSR eine Spannung gelegt, also durch den Palladiumdraht ein Gleichstrom bekannter Stärke geschickt, so wandert Wasserstoff nach dem kathodisch polarisierten Drahtende. Die hierdurch verursachte Änderung des Widerstandsverhältnisses $\frac{a'}{b'}$ in $\frac{a''}{b''} = c''$ ist ausschließlich auf die durch den Strom überführte Menge Wasserstoff zurückzuführen. Es muß der Widerstand des einen Drahtzweiges um die gleiche Größe zunehmen, um die der Widerstand des anderen

[1]) Eine kleine Vernachlässigung liegt darin, daß die Gültigkeit der Fischerschen Formel erst bei einem Gehalt von 30 Drahtvolumina beginnt.

Zweiges sich verringert. Die Summe von $a'' + b''$ wird unter der Voraussetzung, daß infolge der Temperaturerhöhung in dem Draht durch die Stromwärme kein Wasserstoff den Draht verläßt, gleich $a' + b' = g$ sein, was durch erneute Messung der Größe $a'' + b''$ leicht zu kontrollieren war.

Die Kenntnis des Widerstandsverhältnisses $\frac{a''}{a_0}$ und $\frac{b''}{b_0}$ gestattet mit Hilfe der Fischerschen Formel die Berechnung der *nach* dem Stromdurchgang in jedem Zweige enthaltenen Wasserstoffmenge in Drahtvolumen:

$$\frac{a''}{a_0} = A + B \cdot H_3; \quad \frac{b''}{b_0} = A + B \cdot H_4.$$

Ist etwa der Drahtzweig a' bei Stromdurchgang kathodisch polarisiert worden, so hat sich die in a' enthaltene Wasserstoffmenge H_1 durch die Wanderung des Wasserstoffs im Stromgefälle um $H_3 - H_1$ Drahtvolumen vergrößert.

Auf Grund unserer Arbeitshypothese war das hier angestrebte Ziel, die durch den Strom überführte Menge Wasserstoff durch die Anzahl der gewanderten Protonen auszudrücken. Dazu ist Umrechnung der Drahtvolumen in Kubikmillimeter erforderlich. Die Widerstände von den Drahtzweigen a_0 und b_0 sind bekannt; aus der Beziehung

$$w = \sigma \cdot \frac{l}{q}$$

ist, da der spezifische Widerstand σ und der Querschnitt q des Drahtes bekannt sind, die Länge l und damit das Drahtvolumen in Kubikmillimeter anzugeben. Unter Heranziehung der Loschmidtschen Zahl erhält man die Anzahl Protonen, die durch den Strom aus dem einen Zweig in den anderen überführt worden sind. In einer Versuchsreihe wurde auf Grund dieser Überlegung die Anzahl der überführten Protonen in Abhängigkeit von der Feldstärke ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zu jedem Versuch wurde ein neuer Draht verwendet. Die Anzahl der durch den Strom transportierten Kubikmillimeter Wasserstoff wurde jedesmal aus drei Einzelversuchen berechnet; die Übereinstimmung der einzelnen Ergebnisse kann als befriedigend bezeichnet werden. Die senkrechten Spalten der Tabelle 1 geben nacheinander an: die durch den Draht geschickte Stromstärke, die Zeit des Stromdurchganges, die immer gleichgehaltene Anzahl Amperestunden, die bei allen Versuchen gleiche Temperatur des Kühlbades, die aus Spannungsabfall und Strom-

Tabelle 1.

J Amp.	t Zeit des Stromdurchganges in Stunden	$J \cdot t$ Amp./Std.	Temperatur des Bades	Temperatur des Drahtes	$w_t = w_{18}(1 + 0{,}002\,\Delta t)$ Ohm/cm	$E = J \cdot w_t$ Volt/cm	Überführte Menge Wasserstoff in mm^3	Anzahl der überführten Protonen
1,25	12,8	16	11°	72°	0,256	0,320	15,81 Mittel 14,96 15,59 16,02	$84 \cdot 10^{16}$
1,00	16	16	11°	42°	0,241	0,241	7,81 Mittel 7,56 7,48 7,09	$40 \cdot 10^{16}$
0,80	20	16	11°	25°	0,234	0,187	4,37 Mittel 4,81 4,67 4,84	$25 \cdot 10^{16}$
0,40	40	16	11°	14°	0,229	0,092	3,26 Mittel 3,65 3,36 3,18	$18 \cdot 10^{16}$

stärke ermittelte Temperatur des Drahtes, den der Temperatur entsprechenden Widerstand des Drahtes, die am Draht anliegende Spannung in Volt/Zentimeter, die Menge des durch den Strom überführten Wasserstoffs in Kubikmillimeter und endlich die Anzahl der im Stromgefälle überführten Protonen.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß mit Vergrößerung der am Draht anliegenden Spannung die Anzahl der überführten Protonen wächst. An dieses Ergebnis wird der nächste Abschnitt anknüpfen.

Aus der Anzahl der überführten Protonen kann man den durch die Protonen belieferten Teil des Stromes berechnen, da die Geschwindigkeit der Protonen nach den Messungen von Coehn und Specht bekannt ist. Der durch die Protonen bewirkte Strom ist:

$$J_1 = z \cdot e \cdot u,$$

wobei z die Anzahl der gewanderten Protonen, e das elektrische Elementarquantum und u die Geschwindigkeit der Protonen bedeutet. J_1 ist selbstverständlich verschwindend klein gegen die durch die Elektronenleitung belieferte Stromstärke J. Bei einer Gesamtstromstärke von 1,25 Amp. z. B. beläuft sich der von den Protonen übernommene Elektrizitätstransport auf

$$0{,}37 \cdot 10^{-5} \text{ Amp.}$$

3. Die Protonengeschwindigkeit pro Volt/cm *in* cm/sec *bei verschiedenen Temperaturen.* Das direkt gewonnene quantitative Ergebnis der Potential-

methode war die Geschwindigkeit in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}/\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, das quantitative Ergebnis der Widerstandsmethode dagegen war die durch eine bestimmte Strommenge überführte Wasserstoffmenge. Ein Weg, von dem Ergebnis der zweiten Methode zu dem der ersten und damit zu einer Vergleichsmöglichkeit beider zu gelangen, zeigt sich, wenn man von der (noch näher zu prüfenden) Annahme ausgeht, daß der Wasserstoff in dem Palladiumdraht unter der Einwirkung des Feldes *mit scharf bleibenden Grenzen* wandert.

Es beträgt z. B. bei einer Stromstärke von 1,25 Amp. und einem Stromdurchgang von 12,8 Stunden die überführte Menge Wasserstoff 15,59 mm^3. Da nach den Angaben von Fischer auf 1 mm^3 Palladium bei Sättigung mit Wasserstoff etwa 1000 mm^3 Wasserstoff entfallen, entsprechen die 15,59 mm^3 Wasserstoff einem Palladiumvolumen $V = 0{,}015\,59\ mm^3$. Aus dem bekannten Querschnitt des Palladiumdrahtes q ($2r = 0{,}1$ mm) ergibt sich somit nach $V = q \cdot l$ die Länge l des Drahtstückes, um das sich die Protonen dem kathodisch polarisierten Drahtende genähert haben. Um das Stück l ist jedes Proton bei 1,25 Amp. in 12,8 Stunden gewandert. Daraus ergibt sich die Protonengeschwindigkeit pro Volt/cm in cm/sec. Die auf diese Weise berechneten Werte sind in der Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Mittlere Temperatur im Draht in ° C	Geschwindigkeit der Protonen in cm/sec · 10^{-5} pro Volt/cm	
	nach der Widerstandsmethode	nach der Potentialmethode
72	1,35	2,72
42	0,68	1,40
25	0,44	0.75
14	0,32	0,50

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die früheren Werte alle etwa doppelt so groß wie die jetzt berechneten. Die Erkläreng für diese Differenz liegt darin, daß die Bewegung des Wasserstoffs außer durch das Stromgefälle auch durch reine Diffusion erfolgt. Durch Diffusion über dd hinaus in die unbeladenen Drahtteile verdünnt sich der Wasserstoff nach den Enden hin immer mehr. Diese Bewegung durch reine Diffusion ist in die *Messung* von Coehn und Specht ohne weiteres eingegangen, bei den *Berechnungen* auf Grund der Widerstandsmessungen aber hat sie keine Berücksichtigung gefunden. Daß die hier erhaltenen Werte für die Protonengeschwindigkeit zu klein ausfallen, beruht also darauf, daß die oben gemachte Annahme, der Wasserstoff wandere mit scharfen Grenzen, nicht zutrifft. In Fig. 8 sind die in Tabelle 2 enthaltenen Größen graphisch aufgetragen: auf der

Ordinate die Wanderungsgeschwindigkeit der Protonen, auf der Abszisse die mittlere Temperatur im Draht. Die Kurve 1 enthält die hier berechneten, die Kurve 2 die nach der Potentialmethode gemessenen Werte. Man ersieht aus dem Verlauf der beiden Kurven, daß sie mit steigender Temperatur immer stärker divergieren. Das ist erklärlich, denn die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Wenn also die Unterschiede der Protonengeschwindigkeiten nach den beiden Methoden auf die Nichtberücksichtigung der Diffusion bei der Widerstandsmethode zurückzuführen sind, mußten die Werte nach der Widerstandsmethode um so mehr zu klein ausfallen, je höher die Temperatur im Draht war.

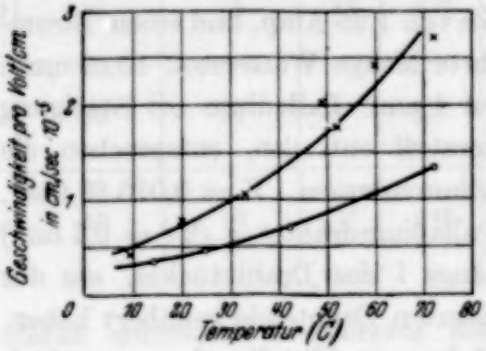


Fig. 8.

Eine Bestätigung der Annahme, daß der Wasserstoff im Palladium sich durch Diffusion nach den Enden hin immer mehr verdünnt, ist in Versuchen über die Einwirkung auf die photographische Platte zu sehen, die bereits kurz erwähnt sind[1]) und über die Kurt Sperling in seiner Dissertation ausführlich berichten wird.

B. Palladiumsilberlegierungen.

1. Beladung mit Wasserstoff bis zur Sättigung. Es ist bekannt, daß neben reinem Palladium auch die Palladiumsilberlegierungen in hohem Maße die Eigenschaft der Wasserstoffabsorption besitzen. Zu untersuchen blieb, ob und bis zu welchem Gehalt sich auch bei Anwesenheit eines Wasserstoff *nicht* lösenden Metalls eine Wanderung des Wasserstoffs im elektrischen Felde feststellen ließ. Um das mit Hilfe von Widerstandsbestimmungen durchzuführen, mußte man kennen:

a) das *Absorptionsvermögen* der Legierungen verschiedenen Gehalts für Wasserstoff,

b) die Änderungen des *Widerstandes*, welche Drähte aus den Legierungen bei der Wasserstoffaufnahme erfahren.

Das Absorptionsvermögen der Legierungen zeigt, wie Sieverts und Metz[2]) bei Beladung aus dem Gasraum zwischen 138 und 821° erkannt haben, ein Maximum, das sie ungefähr bei 40% Silber fanden. Aus der

[1]) ZS. f. Elektrochem. **35**, 676, 1929.
[2]) ZS. f. anorg. Chem. **92**, 329, 1915.

Änderung, welche das Absorptionsvermögen der Legierungen mit steigendem Silbergehalt in dem untersuchten Temperaturgebiet zeigt, extrapolierte Sieverts und im Anschluß daran in ausführlicherer Darlegung auch Krüger und Saklowski[1]), daß das bei hohen Temperaturen für einen bestimmten Silbergehalt gefundene Maximum der Absorption bei Zimmertemperatur verschwunden sein müsse, und daß hier das Absorptionsvermögen des Palladiums mit steigendem Silbergehalt linear abnehmen würde. Für Goldzusatz hatte bereits Berry[2]) mit elektrolytischer Beladung bei 15° solchen linearen Verlauf gefunden. In der gleichen Anordnung fanden Krüger und Saklowski ebenfalls keine Andeutung eines

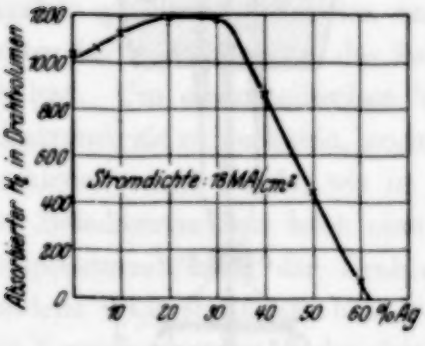


Fig. 9.

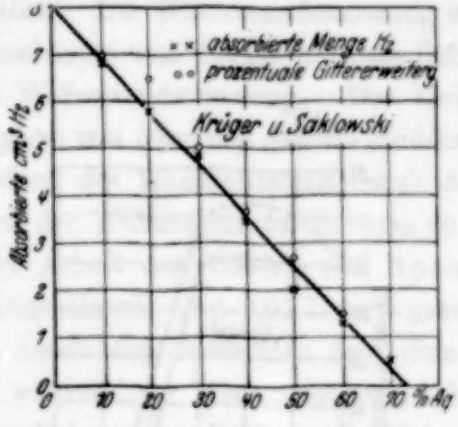


Fig. 10.

Maximums, sondern linearen Verlauf der Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigendem Silberzusatz. Den Verfassern scheint unbekannt gewesen zu sein, daß dieselben Bestimmungen in der gleichen Anordnung, bei der Bleche aus den verschiedenen Legierungen elektrolytisch beladen wurden, auf Veranlassung von Tammann von L. Nowak[3]) ausgeführt worden sind. Nowak fand ein gut ausgeprägtes Maximum des Absorptionsvermögens sowohl bei 100 wie bei 15° für einen Silbergehalt von ungefähr 20%. Aus den Angaben von der einen und von der anderen Seite ist der Widerspruch nicht aufzuklären. Da es aber für unsere Versuche wichtig war, ob lineare Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigendem Silbergehalt oder ob die Existenz eines Maximums bei bestimmtem Silbergehalt anzunehmen ist, wurde eine Nachprüfung unternommen. Drähte von 0,1 mm Durchmesser und 12 cm Länge wurden

[1]) Ann. d. Phys. **78**, 72, 1925.
[2]) Journ. Chem. Soc. London **99**, 463, 1911.
[3]) ZS. f. anorg. Chem. **113**, 1, 1920.

Tabelle 3.

Legierung:	0 Ag	5 Ag	10 Ag	20 Ag	30 Ag	40 Ag	50 Ag	60 Ag	70 Ag	80 Ag	90 Ag
Absorbierte Drahtvolumen Wasserstoff	1030	1095	1120	1175	1172	870	440	60	—	—	—

mit einer Stromstärke von 0,007 Amp. kathodisch beladen, bis die entwickelte Wasserstoffmenge gleich der an einer Platinkathode entwickelten im gleichen Stromkreis war. Das Ergebnis widersprach, wie Tabelle 3

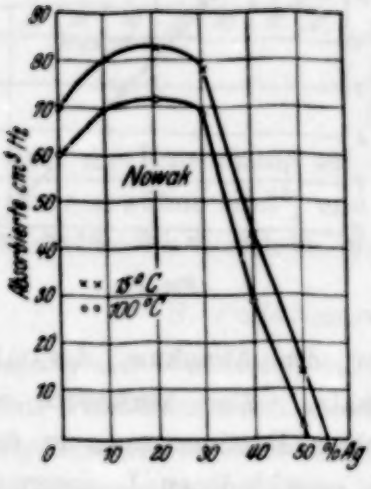


Fig. 11.

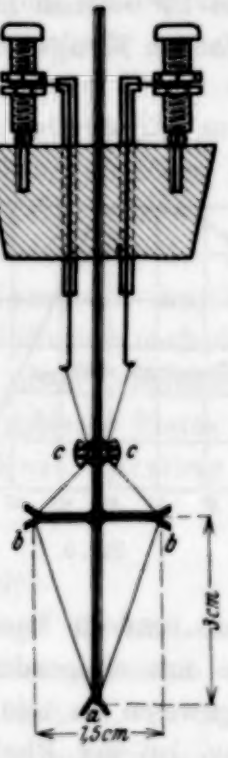


Fig. 12.

und Fig. 9 zeigen, dem Befund von Krüger und Saklowski (Fig. 10), stimmt aber gut überein mit dem von Nowak (Fig. 11). Das Maximum liegt zwischen 20 und 30% Silber.

Erwähnt sei noch im Hinblick auf spätere Überlegungen, daß in der Kurve von Krüger und Saklowski die als ○○ eingezeichneten Punkte die prozentuale Gittererweiterung darstellen, für reines Palladium auf den gleichen Maßstab mit der Wasserstoffabsorption gebracht. Man erhält eine Kurve, die praktisch mit der Linie der Wasserstofflöslichkeit zusammenfällt.

2. Widerstandszunahme von Palladiumsilberlegierungen bei Wasserstoffaufnahme. Der Einfluß der Wasserstoffbeladung auf den Widerstand

der Palladiumsilberlegierungen wurde in der Weise untersucht, daß 0,1 mm starke, aus den Legierungen bestehende Drähte auf ein in Fig. 12 dargestelltes Glasgestell gespannt wurden. Der Draht, dessen Mitte in der Gabel *a* lag, wurde nach beiden Seiten über die Gabeln *b*, *b* und die Glasknöpfe *c*, *c* geführt und dann an 0,3 mm starke Platindrähte gedreht. Die im oberen Teile von Glasröhren umgebenen Platindrähte waren durch einen Kork, der das Glasgestell trug, zu zwei Zuleitungsstellen für den Strom geführt. Die mit Wasserstoff zu beladenden Drähte tauchten mit ihrer ganzen Länge in ein mit n/1 Schwefelsäure gefülltes Elektrolysiergefäß und wurden so lange kathodisch mit Wasserstoff beladen, bis keine Widerstandsänderung mehr eintrat und man annehmen konnte, den Zustand der Sättigung erreicht zu haben. Die Widerstandsmessung erfolgte in der Brückenschaltung mit Wechselstrom und Telephon; diese Schaltung erlaubte gleichzeitig Beladen und Widerstandsmessung. Der kleine Induktor lag in der Brücke, das Telephon war über den ganzen Meßdraht geschaltet. Um einen teilweisen Verlauf des Wechselstroms durch den Beladestromkreis zu verhüten, wodurch der Widerstand des Drahtes zu gering erschienen wäre, wurde, wie in der Arbeit von Coehn und Specht, in den Beladestromkreis noch eine Drosselspule von 0,07 Henry geschaltet. Temperaturerhöhung des Drahtes durch den Meßstrom und damit verbundene Widerstandszunahme war während der Messungen ausgeschlossen. Alle Versuche wurden bei der gleichen Beladestromdichte von 0,006 Amp./cm² ausgeführt. Nach Beendigung eines jeden Versuchs wurde der Elektrolyt mit verdünnter Salzsäure auf etwaige Mengen gelösten Silbers geprüft;

Tabelle 4.

Gewichtsprozente Legierung	Widerstand *vor* der Beladung in Ohm w_0	Widerstand *nach* der Beladung in Ohm w_1	Widerstandserhöhung nach der Beladung in % w	Beladungsdauer in Minuten t	Widerstandserhöhung in % nach 12 stündiger Unterbrechung der Elektrolyse w_2	Länge des Drahtes in cm l
Pd 100 .	2,212	3,718	68	50	68	12,0
Pd 95 Ag 5	4,540	6,672	47	200	27	12,1
Pd 90 Ag 10	4,617	6,320	37	200	22	12,2
Pd 80 Ag 20	6,408	8,200	28	280	14	12,0
Pd 70 Ag 30	7,127	8,625	21	220	7	12,3
Pd 60 Ag 40	7,412	8,520	15	200	4	12,1
Pd 50 Ag 50	6,100	6,772	11	200	2	12,0
Pd 40 Ag 60	4,126	4,230	4	220	—	12,1
Pd 30 Ag 70	3,100	3,100	—	300	—	12,0
Pd 20 Ag 80	2,328	2,328	—	300	—	12,0
Pd 10 Ag 90	1,692	1,693	—	300	—	12,1

die Probe verlief stets negativ. — In Tabelle 4 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt; jeder Versuch wurde dreimal ausgeführt. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen stellen die Mittelwerte dar. Sämtliche Versuche erwiesen sich gut reproduzierbar.

Aus der Tabelle 4 ist zu entnehmen: Der spezifische Widerstand w_0 der Legierungen vor der Beladung nimmt vom Palladium bei Silberzusatz zunächst stark zu, erreicht bei 40% Silber ein Maximum und fällt bei weiterem Silberzusatz wieder ab. Diese Messungen stehen mit denen von Geibel[1]), der das elektrische Verhalten der von Heraeus hergestellten Palladiumsilberlegierungen untersuchte, in gutem Einklang: auch Geibel fand das Maximum des spezifischen Widerstandes bei Pd 60, Ag 40.

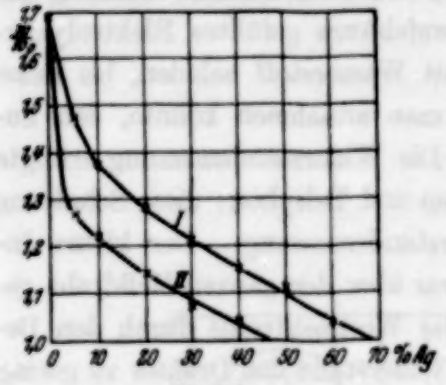


Fig. 13.

Bei *Sättigung mit Wasserstoff* nimmt die prozentuale Widerstandserhöhung w fast linear mit zunehmendem Silbergehalt ab (vgl. Fig. 13, I). Eine Legierung mit 60% Silber zeigt bei elektrolytischer Sättigung mit Wasserstoff kaum noch eine Widerstandserhöhung.

Die Beladungszeiten t, die zur maximalen Widerstandserhöhung benötigt werden, sind bedeutend größer als bei reinem Palladium. Während reines Palladium den Wasserstoff tagelang festhält, verläßt er die Legierungen bedeutend schneller. Kurve II in Fig. 13 enthält die als konstant verbleibende prozentuale Widerstandserhöhung w_2 nach zwölfstündiger Unterbrechung der Elektrolyse. Die starke Abnahme des Widerstandes zeigt, daß ein beträchtlicher Teil des absorbierten Wasserstoffes wieder abgegeben wird.

3. Nachweis der elektrischen Wanderung des Wasserstoffs in Palladiumsilberlegierungen. Nachdem nunmehr die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von dem aufgenommenen Wasserstoffvolumen bei Palladiumsilberlegierungen festgestellt war, sollte mit der im Abschnitt A angewandten Methode geprüft werden, ob auch in den Legierungen und wenn es der Fall ist, bis zu welchem Gehalt eine Wanderung des Wasserstoffs im Stromgefälle nachweisbar ist. Die Versuchsanordnung mußte insofern eine Änderung erfahren, als es nicht angängig war, zwei aus Palladiumsilber bestehende Drähte zusammenzuschweißen (vgl. Fig. 2), weil hierbei eine

[1]) ZS. f. anorg. Chem. **70**, 240, 1911.

Veränderung der Legierungen eintreten konnte. Aus diesem Grunde wurde die Anordnung so getroffen, wie sie Fig. 14 zeigt: Der aus der Legierung bestehende Draht *LaR* wurde mit einer Pinzette bei *a* scharf geknickt; in der Knickstelle *a* legte man eine aus 0,1 mm dickem Platindraht bestehende Schlinge *S* über den Draht. An der Platinschlinge war eine Messingkugel *K* befestigt, von der wieder ein zweiter Platindraht als Kontakt zum Quecksilber führte. Die Messingkugel sollte durch ihre Schwerewirkung einen guten Kontakt zwischen dem Draht *LaR* und

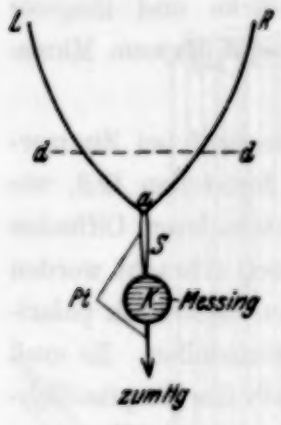


Fig. 14.

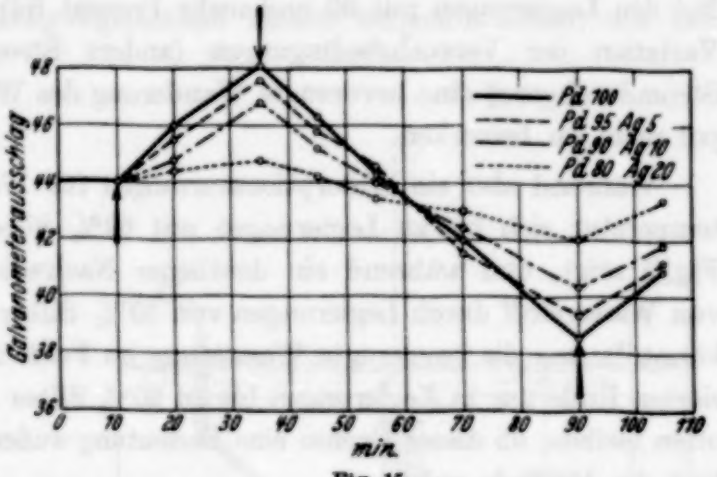


Fig. 15.

der Schlinge *S* bei *a* herstellen. Da die ganze Apparatur erschütterungsfrei aufgestellt war, ergab dieser Kontakt bei den folgenden Versuchen gut reproduzierbare Messungen.

Nachdem der Draht *LaR* bis zur Grenze *dd* elektrolytisch mit Wasserstoff gesättigt worden war, wurde der Kontakt bei *a* angebracht und der Draht in die Brücke geschaltet; *La* und *Ra* bildeten wieder zwei Brückenzweige. Durch den Draht wurde nach Abgleichung der beiden Drahtzweige auf dem Meßdraht bei geöffneter Brückenschaltung ein Strom von 1,8 Amp. geschickt. Infolge guter Kühlung (vgl. die Erläuterung zu Fig. 2) war bei den kleinen Zeiten des Stromdurchgangs ein durch die Stromwärme bewirktes Entweichen des Wasserstoffs aus dem Draht nicht zu beobachten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Kurven der Fig. 15 graphisch dargestellt. Jeder Versuch wurde unter genau gleichen Bedingungen noch zweimal reproduziert und jedesmal mit einem neuen Draht ausgeführt. Die Werte für das reine Palladium sind der Fig. 5 entnommen, einem Versuch, der unter genau den gleichen Versuchsbedingungen wie die jetzigen Messungen ausgeführt worden war. In dem Diagramm sind die Galvanometerausschläge in Abhängigkeit von der Zeit des Stromdurchgangs aufgetragen;

Stromumkehr ist wieder mit einer Pfeilspitze markiert. Man ersieht aus den Kurven, daß mit zunehmendem Silbergehalt die die Änderung des Widerstandsverhältnisses der beiden Drahthälften angebenden Galvanometerausschläge immer kleiner werden, und bei der Legierung mit 20% Silberzusatz schon teilweise in die Fehlergrenze fallen, d. h. also: Bei zunehmendem Silbergehalt wird in den Palladiumsilberlegierungen bei gleicher Feldstärke in gleichen Zeiten des Stromdurchgangs die Zahl der gewanderten Protonen bzw. ihre Geschwindigkeit immer mehr abnehmen. Bei den Legierungen mit 30 und mehr Prozent Silberzusatz war auch bei Variation der Versuchsbedingungen (andere Stromstärke und längerer Stromdurchgang) eine bevorzugte Wanderung des Wasserstoffs zum Minuspol nicht zu bemerken.

Während also ein Absorptionsvermögen für Wasserstoff bei Zimmertemperatur sich bis zu Legierungen mit 60% Silber feststellen ließ, wie Fig. 9 zeigt, und während ein deutlicher Nachweis stromloser Diffusion von Wasserstoff durch Legierungen von 50% Silber noch erbracht werden konnte[1]), war die bevorzugte Wanderung im Felde zum kathodisch polarisierten Ende nur in Legierungen bis zu 20% Silber festzustellen. Es muß offen bleiben, ob dieser Grenze eine Bedeutung außerhalb der Empfindlichkeit der Methode zukommt.

C. Über Aufnahme und Verhalten des Wasserstoffs in Palladium und Palladiumsilberlegierungen oberhalb der Sättigungsgrenze.

1. Überbeladung und Widerstandsänderung von reinem Palladium. In allen bisher besprochenen Fällen hat es sich um Wasserstoff gehandelt, der von Palladium oder den Legierungen bis zum Zustande der Sättigung aufgenommen war, d. h. bei der elektrolytischen Beladung mit geringer Stromdichte bis zu solchem Wasserstoffgehalt, von dem ab die an der Kathode gasförmig auftretende Wasserstoffmenge übereinstimmte mit der in einem Platincoulometer im gleichen Stromkreise erhaltenen. Nun wurden von Coehn und Specht zur Aufklärung eigenartiger, nach Stromunterbrechung auftretender Widerstandsänderungen des Palladiums bei elektrolytischer Wasserstoffbeladung Versuche unternommen über die maximal zu erreichende Sättigungskonzentration bei verschiedenen Stromdichten mit dem Ergebnis, daß bei erhöhtem Abscheidungspotential, also erhöhter Stromdichte, Wasserstoff *über* die dem Sättigungszustande entsprechende Menge hinaus sich in das Palladium pressen läßt. Der Zustand

[1]) A. Coehn u. H. Baumgarten, ZS. f. phys. Chem. **130**, 545, 1927.

der Überbeladung bleibt aber nur bestehen, solange der ihn herbeiführende Zwang, die erhöhte Stromdichte, aufrechterhalten wird. Während der bis zur Sättigungsgrenze aufgenommene Wasserstoff auch bei Stromöffnung im Draht für lange Zeit verbleibt, *entweicht* der darüber hinaus eingeführte bei Stromöffnung. Einen zweiten wesentlichen Unterschied zeigt die *Widerstandsänderung* im einen und anderen Falle: während der bis zur Sättigungsgrenze aufgenommene Wasserstoff den Widerstand erhöht — bis zum 1,69fachen vom Widerstand des unbeladenen Drahtes — konnte von dem über den Sättigungszustand hinaus aufgenommenen, nur bei

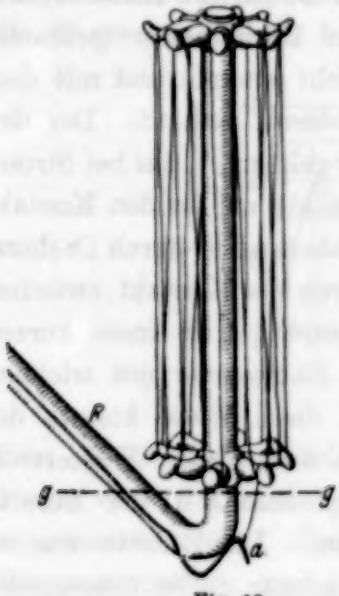


Fig. 16.

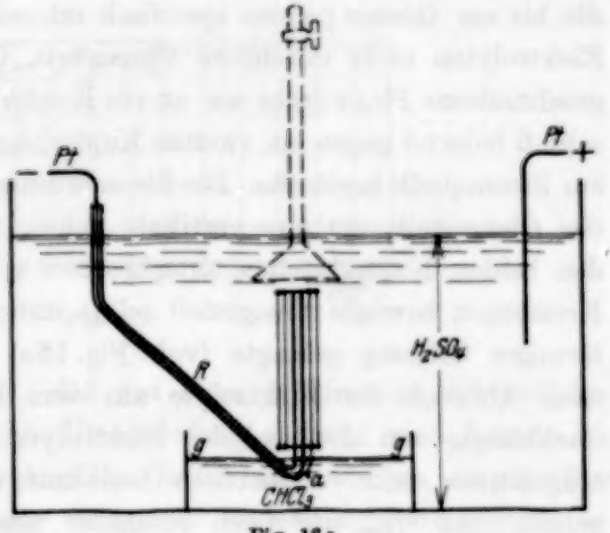


Fig. 16a.

festgehaltenen Abscheidungspotential im Palladium verbleibenden Wasserstoff gezeigt werden, daß er den Widerstand *erniedrigt* bis etwa zum 1,48fachen des unbeladenen Drahtes.

Die von Specht aufgenommene Kurve setzte Stromdichte bei der Beladung und Widerstandsänderung des Drahtes in Beziehung. Es war aber von Interesse, die bei der Überbeladung mit erhöhter Stromdichte vom Draht aufgenommene, die Widerstandsänderung verursachende *Wasserstoffmenge* zu kennen, ebenso wie man vorher die bis zur Sättigung aufgenommene, den Widerstand erhöhende Wasserstoffmenge gemessen hatte.

Das Problem, nur den durch Überbeladung in den Draht gepreßten, bei Stromöffnung entweichenden Wasserstoff zu messen, ohne daß sich noch während der Elektrolyse entwickelter beimengte, wurde dadurch gelöst, daß der Vorgang der Stromöffnung selbst den Draht unter das

auffangende Eudiometer führte. Ein 56,5 cm langer und 0,1 mm dicker Palladiumdraht wurde auf das in Fig. 16 dargestellte Glasgestell gewickelt. Der Draht wurde so lang gewählt, um den Fehler bei der Bestimmung der in Drahtvolumen gerechneten Gasmenge möglichst zu verringern. Das eine Ende des Drahtes war um einen 0,3 mm starken Platindraht gedreht (bei *a*), der selbst zum größten Teil in ein Glasrohr *R* eingeschmolzen wurde. Das ganze Gestell wurde (Fig. 16a) als Kathode in ein mit etwa n/1 Schwefelsäure gefülltes Elektrolysiergefäß gebracht. Um zu verhindern, daß sich der bei der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff auch an dem dicken Platindraht bei *a* abschied, wurde auf den Boden des Elektrolysiergefäßes eine zylindrische Glasschale von 6 cm Durchmesser gebracht, die bis zur Grenze *gg* eine spezifisch schwere, nicht leitende und mit dem Elektrolyten nicht mischbare Flüssigkeit, Chloroform, enthielt. Der eingeschmolzene Platindraht war an ein Kupferblech geklemmt, das bei Stromschluß federnd gegen ein zweites Kupferblech drückte und so den Kontakt zur Stromquelle herstellte. Die Stromöffnung wurde bewirkt durch Drehung des Glasgestells um eine vertikale Achse, wodurch der Kontakt zwischen den beiden Kupferblechen unterbrochen wurde und das in einem kurzen Kreisbogen bewegte Glasgestell selbst unter ein Eudiometer mit trichterförmiger Öffnung gelangte (vgl. Fig. 16a); auf diese Weise konnte der nach Abbruch der Elektrolyse aus dem Draht austretende Wasserstoff unabhängig von dem bei der Elektrolyse hochperlenden in der Bürette aufgefangen und volumetrisch bestimmt werden. Die Bürette war so geteilt, daß $^1/_{1000}$ cm³ noch geschätzt werden konnte. Die gemessenen Wasserstoffmengen wurden auf 0° und 760 mm Hg reduziert und in Drahtvolumina umgerechnet. Die Werte sind in Tabelle 5 und in Fig. 17 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Stromdichte Amp./cm²	Beladungsdauer in Minuten	Drahtvolumina über Sättigung
0,13	50	86
0,26	30	97
0,52	20	111
0,78	20	113
1,04	20	115
1,41	20	116
1,92	20	114
2,26	20	115

Es wurde mit geringer Stromdichte begonnen und immer bis zum Konstantbleiben der Absorption elektrolysiert. Bei etwa 1 Amp./cm²

war die maximale Absorption bereits erreicht; höhere Stromdichten hatten keinen Einfluß mehr auf die gewaltsam hineingepreßte Menge Wasserstoff. Es lag aber die Vermutung nahe, daß bei Herabsetzen der Stromdichte von einem höheren auf einen kleineren Wert vielleicht infolge der eingetretenen Gitteraufweitung eine größere Menge Wasserstoff als bei derselben, aber *aufsteigend* erreichten Stromdichte absorbiert werden könnte. Aus diesem Grunde variierte man jetzt die Stromdichte allmählich in umgekehrter Richtung, von 2,26 Amp./cm² herab zu 0,13 Amp./cm². Die gemessenen Drahtvolumen weichen von den in Tabelle 5 dargestellten Werten kaum ab, sie sind in Fig. 17 als ○○ Punkte eingezeichnet, während die Werte aus Tabelle 5 als ×× Punkte dargestellt sind. Nachdem auf

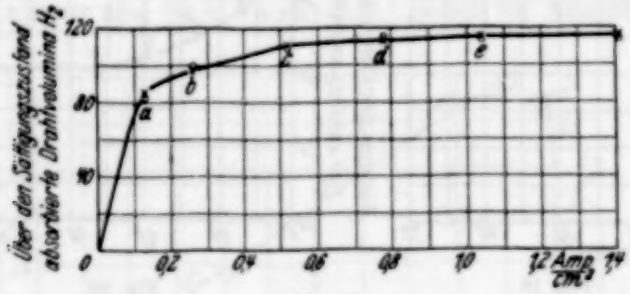


Fig. 17.

diese Weise sichergestellt war, daß bei einer bestimmten Stromdichte immer eine bestimmte maximale Überbeladung erreicht wird, konnte die experimentell nicht direkt zugängliche Beziehung zwischen eingepreßter Wasserstoffmenge und dadurch erreichter Widerstandserniedrigung ermittelt werden, indem die maximale Widerstandsänderung bei *denselben* Stromdichten festgestellt wurde, für welche vorher die oberhalb der Sättigungsgrenze maximal einzupressende Wasserstoffmenge gemessen worden war. Die Widerstandsbestimmung oberhalb der Sättigungsgrenze mußte unter Fortdauer der beladenden Elektrolyse ausgeführt werden. Das geschah mit Wechselstrom und Induktor und Einschaltung einer Drosselspule in den Beladestromkreis (vgl. S. 191).

Der Draht wurde auf das in Fig. 12 dargestellte Glasgestell gezogen und zunächst bei einer Stromdichte von 4 mA/cm² *bis zur Sättigung* beladen; die dabei ausgeführten Widerstandsmessungen in Abhängigkeit von der *Beladungsdauer* sind in Fig. 18 aufgetragen. Das Verhältnis des Widerstandes nach der Beladung zum Anfangswiderstand beträgt 1,69. Darauf ging man zur weiteren Beladung zu höheren Stromdichten über. Vorher wurde das Elektrolysiergefäß in ein Kühlbecken von der Temperatur von 15° gesetzt. Man belud bei den höheren Strom-

dichten so lange, bis wieder Konstanz des Widerstandes eingetreten war, meistens war das nach 10 Minuten der Fall. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Fig. 19 dargestellt: Auf der Ordinate das Verhältnis der Widerstände vom beladenen zum unbeladenen Draht, auf der Abszisse die Stromdichten. Man ersieht aus der Fig. 19, daß mit steigender Stromdichte das Widerstandsverhältnis sinkt, um bei etwa 1 Amp./cm² einen konstanten Wert von 1,41 anzunehmen; bei 3,7 Amp./cm² beginnt der Widerstand zu steigen, was aber lediglich auf Temperaturerhöhung des Drahtes durch

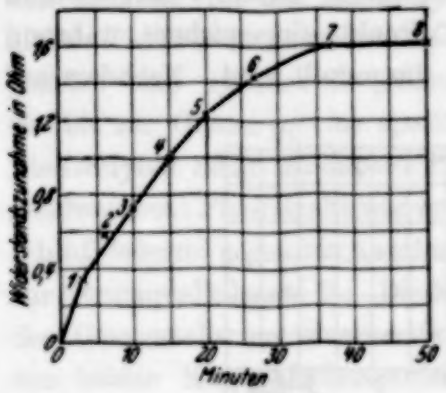


Fig. 18.

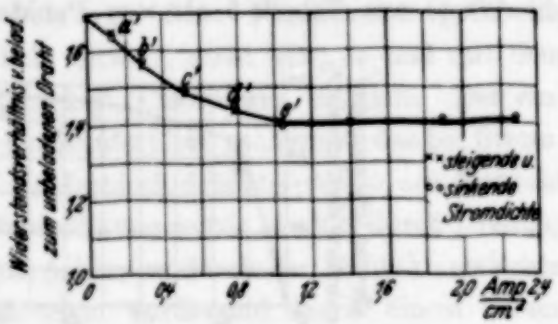


Fig. 19.

die Stromwärme zurückzuführen ist. Diese Kurve unterscheidet sich von der von Coehn und Specht aufgenommenen nur dadurch, daß jetzt das Minimum bei 1,41, früher dagegen infolge mangelhafter Kühlung etwa bei 1,43 gefunden wurde.

Um nun für das ganze untersuchte Gebiet den Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und Widerstandsänderung des Palladiumdrahtes gegenüber dem wasserstofffreien Draht darzustellen, wurden die erforderlichen Daten für das Gebiet bis zur Sättigung mit Hilfe der Formel von Fischer

$$\frac{w}{w_0} = A + B \cdot H$$

berechnet. w und w_0 sind den in Fig. 18 wiedergegebenen Messungen entnommen, und aus w/w_0 ist die absorbierte Menge Wasserstoff in Drahtvolumina angegeben. Die erhaltenen Werte bilden den aufsteigenden Ast der Fig. 20, auf welchem die Punkte 1′, 2′ ... den Punkten 1, 2 ... der Fig. 18 entsprechen.

Für das Gebiet der *Übersättigung* ergibt sich der Zusammenhang aus der Verknüpfung der beiden Kurven 17 und 19. $a, b \ldots$ bzw. $a', b' \ldots$ dieser beiden Kurven ergeben in Fig. 20 die Punkte a'', b'' ... Für eine spätere Diskussion der vorliegenden Verhältnisse wesentlich ist das all-

mähliche und lineare Anwachsen des Widerstandes im Gebiete zunehmender Sättigung und der steile Abfall des Widerstandes beim Einpressen von Wasserstoff oberhalb der Sättigung. Betrachtet man die Atomverhältnisse, so zeigt sich keine Andeutung einer Besonderheit bei dem Wasserstoffgehalt, der dem Verhältnis Pd_2H (599 Drahtvolumina Wasserstoff) entsprechen würde. Dagegen findet sich solche Besonderheit nahe dem Verhältnis PdH angedeutet im Einklang mit dem Befund von Paal und Gerum[1]), die gezeigt haben, daß fein verteiltes Palladium „fast genau" die entsprechende Wasserstoffmenge — 1204 statt 1198 Volumina — aufnimmt.

2. *Überbeladung und Widerstandsänderung bei Palladiumsilberlegierungen.* Krüger und Saklowski (l. c.) geben im Anschluß an die Auf-

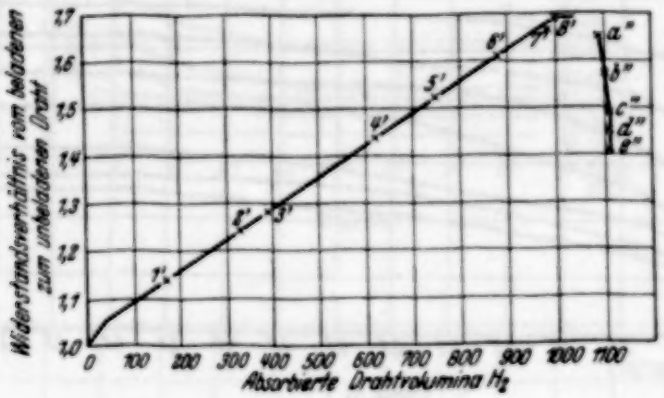


Fig. 20.

nahme der Röntgendiagramme von Palladiumsilberlegierungen verschiedenen Gehalts vor und nach der Beladung mit Wasserstoff folgendes Bild: „Wasserstoff geht mit Palladium feste Lösungen bis zu einer gewissen Sättigung ein. Wie bei allen Mischkristallen findet auch hier eine Gittererweiterung statt. Durch den Zusatz von Silber wird das Palladiumgitter ebenfalls erweitert, entsprechend dem Vegardschen Gesetz. Ist für eine Legierung das Gitter kleiner als das des gesättigten Palladiums, so kann sie noch Wasserstoff absorbieren, da dessen Menge nur von der noch möglichen Gittererweiterung abhängt. Bei ungefähr 70% Silber gleicht das Silber ohnehin schon dem des gesättigten Palladiums; von dieser Zusammensetzung an ist eine Erweiterung nur durch zugesetztes Silber, nicht aber durch Wasserstoff möglich, d. h. von 70% Silber an wird kein Wasserstoff mehr absorbiert."

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 818, 1908.

Wir haben uns nun die Fragen vorgelegt:

a) Läßt sich auch in Palladiumsilberlegierungen, und wenn, bis zu welchem Silbergehalt, Wasserstoff über den Sättigungszustand hinaus einpressen?

b) Ist es auch an Palladiumsilberlegierungen möglich, die bei Beladung bis zur Sättigung erreichte Widerstandserhöhung rückgängig zu machen durch über den Sättigungszustand hinaus eingepreßten Wasserstoff?

Für diese Versuche wurde die gleiche Anordnung wie die auf S. 195 ausführlich beschriebene verwendet. Die zu beladenden Legierungsdrähte von 51 cm Länge und 0,1 mm Durchmesser wurden auf das in Fig. 16 abgebildete Glasgestell gespannt und dann bei den verschiedenen Strom-

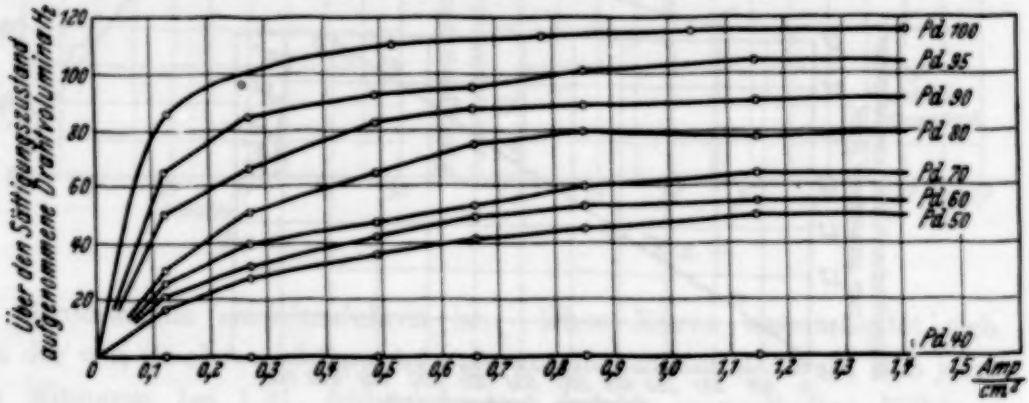


Fig. 21.

dichten bis zur Sättigung mit Wasserstoff beladen. Der bei Abbruch der Elektrolyse entweichende Wasserstoff wurde in einem Eudiometer aufgefangen. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 21 graphisch aufgetragen. Die Werte für reines Palladium sind der Fig. 17 entnommen. Mit zunehmendem Silbergehalt sinkt das Lösungsvermögen für über den Sättigungszustand absorbierten Wasserstoff. Die Legierung Pd 40 Ag 60 nimmt auch bei hohen Stromdichten keinen Wasserstoff über die Sättigung hinaus auf.

Für die Messung der durch die Überbeladung bewirkten Widerstandsänderung wurde die gleiche Versuchsanordnung wie auf S. 195 verwendet. Die Versuchsbedingungen waren genau gleich den früheren. Die Resultate dieser Messungen sind in Fig. 22 zusammengestellt.

Aus ihr ist zu ersehen, daß auch bei den Legierungen bis höchstens 50% Silbergehalt bei Überbeladung mit Wasserstoff eine Widerstandserniedrigung eintritt, die annähernd proportional der hineingepreßten Wasserstoffmenge ist. Bei der Legierung Pd 40 Ag 60, die sich nicht über-

laden läßt (vgl. Fig. 21), tritt auch keine Widerstandserniedrigung bei Elektrolyse mit höherer Stromdichte ein. Die Werte für reines Palladium sind Fig. 19 entnommen.

In Fig. 23 ist für die Palladiumsilberlegierungen durch Verknüpfung der Kurven 9, 21 und 22 die Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts von

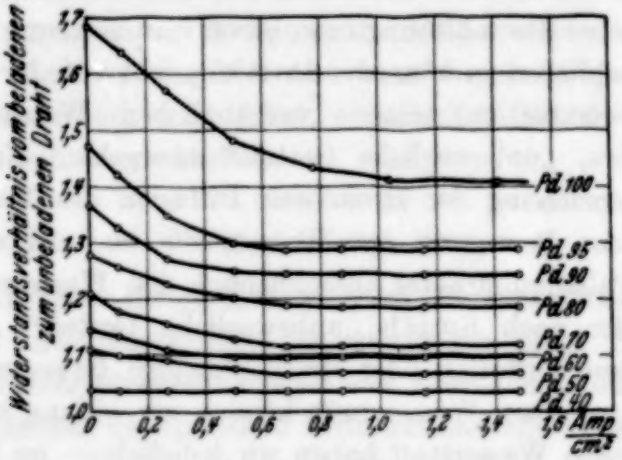


Fig. 22.

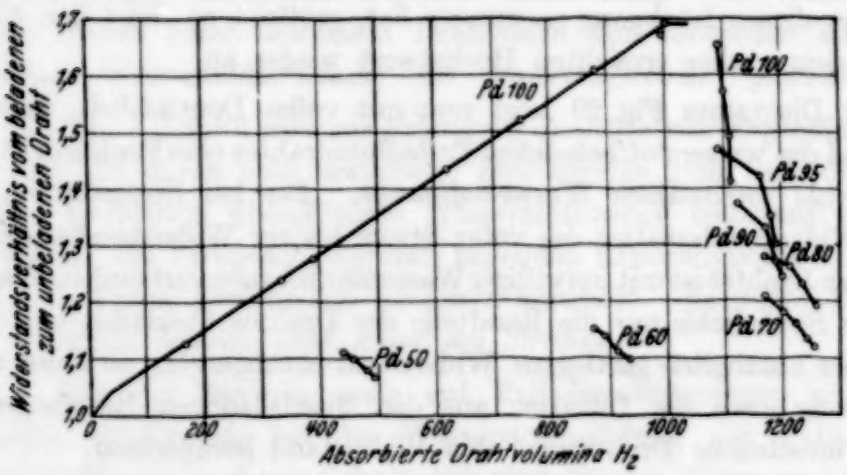


Fig. 23.

der Widerstandsänderung gegenüber den wasserstofffreien Drähten aufgetragen (analog der Kurve 20 für reines Palladium). Die Werte für reines Palladium sind der Fig. 20 entnommen. Die Kurven für die Legierungen sind nur für das Gebiet der Übersättigung ausgezeichnet. Die Figur zeigt, daß der Abfall des Widerstandsverhältnisses im Gebiete der Übersättigung mit zunehmendem Silbergehalt immer flacher wird.

Nachträglicher Zusatz. Nach Abschluß dieser Arbeit erschienen[1]) die Bemerkungen, welche Herr Donald P. Smith an die Veröffentlichung von Coehn und Specht knüpft. Die Beobachtung, daß der Widerstand von Palladium bei Beladung mit Wasserstoff unter bestimmten Versuchsbedingungen nicht mehr zu-, sondern abnimmt, ist bereits früher auch von Smith gemacht worden. Wir bedauern, das übersehen zu haben. Der Deutung aber, welche Herr Smith diesem Befunde und dem Wiederanstieg des Widerstandes bei Stromöffnung bzw. Stromverminderung gibt, glauben wir uns nicht anschließen zu können. Smith spricht von der „Mitleitung" (supplementary conduction) einer „vergänglichen Wasserstoffgestalt", die in eine andere, „unbewegliche Gestalt" übergeht. Nun behandelt aber unsere Untersuchung der stromlosen Diffusion des Wasserstoffs im Palladium und der Bewegung des Wasserstoffs im elektrischen Felde innerhalb eines Palladiumdrahtes ausschließlich den Wasserstoff *unterhalb* der Sättigung, der nach Smith „unbewegliche Gestalt" zeigen sollte. Über eine stromlose Diffusion oder stromabhängige Bewegung des durch *Überbeladung* eingepreßten Wasserstoffs können wir bislang keine Aussage machen. Von *diesem* Wasserstoff haben wir lediglich — im Einklang mit Smith — festgestellt, daß er die bei der anfänglichen Beladung eingetretene starke Widerstandserhöhung zum Teil rückgängig macht. Wird der Strom, nachdem er diesen Rückgang erzwungen hat, geöffnet, so steigt der Widerstand zu dem vorher erreichten Höchstwert wieder an.

Unser Diagramm Fig. 20 zeigt nun mit voller Deutlichkeit, daß der Widerstand des wasserstoffbeladenen Palladiumdrahtes eine Funktion ist von der *im Draht vorhandenen Wasserstoffmenge.* Der bei Stromöffnung erfolgende Widerstandsanstieg des unter Strom bis zur Widerstandsabnahme überladenen Drahtes ist mit freiwilliger Wasserstoffabgabe verbunden. Werden *bei höherer Stromdichte* nur die Randteile des Drahtes überladen und wird dadurch der anfänglich gestiegene Widerstand herabgesetzt, so kann nach Stromöffnung auch die Diffusion aus den überbeladenen Randteilen in das noch unbeladene Drahtinnere den Widerstand herabsetzen.

Die Widerstandsänderung, welche ein Palladiumdraht durch elektrolytische Entwicklung von *Sauerstoff* erfährt, haben wir ebenfalls untersucht. Sauerstoff dringt dabei nicht merklich in das Innere. Die beobachtete Widerstandsänderung ist darauf zurückzuführen, daß der noch im Palladium verbliebene Wasserstoff an der Oberfläche oxydiert und dadurch beschleunigt dem Metall entzogen wird. *Längere* anodische Polari-

[1]) ZS. f. Phys. **69**, 253, 1931.

sation erhöht wieder den Widerstand, aber nur, weil dann das Palladium angegriffen wird, wie wir analytisch nachweisen konnten.

Der von Smith gegebenen Deutung der Wanderung des Wasserstoffs unter Einwirkung eines Feldes haben wir bedauert nicht folgen zu können. Ebensowenig wie der Deutung, welche neuerdings[1]) Erich Müller und Kurt Schwabe gegeben haben. Ohne behaupten zu wollen, daß eine Hypothese damit bewiesen ist, daß sie sich als heuristisch brauchbar erwiesen hat, möchten wir doch uns die Frage erlauben, ob die Herren Smith oder Müller, von ihrer Annahme ausgehend jemals den Versuch unternommen hätten, nach einer elektrischen Wanderung des Wasserstoffs im Palladium zu suchen.

Zusammenfassung.

1. Als Kriterium für die Bewegung des Wasserstoffs in einem Palladiumdraht ist in einer vorhergehenden Arbeit die längs des Drahtes fortschreitende Potentialänderung gegen eine Normalelektrode benutzt worden. Mit ihrer Hilfe war die stromlose Diffusion messend verfolgt und weiterhin *die Bewegung des Wasserstoffs im elektrischen Felde zum negativen Pol* aufgefunden worden. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die *bei Stromdurchgang* erfolgende *ungleiche* Ausbreitung des Wasserstoffs zu beiden Seiten einer beladenen Drahtstelle sich feststellen läßt *aus der stärkeren Widerstandserhöhung der wasserstoffreicher gewordenen Seite*

2. Dieser Befund wird zur Erlangung quantitativer Ergebnisse benutzt: Es wird die durch eine bestimmte Strommenge zum kathodisch polarisierten Drahtende übergeführte Wasserstoffmenge bestimmt und damit, gemäß der den Versuchen zugrunde liegenden Arbeitshypothese, die Anzahl der vom Strom überführten Protonen ermittelt. Es ergibt sich *der von den Protonen übernommene Anteil des Stromes.*

3. Um die Methode auch auf Palladiumlegierungen anwenden zu können, werden die bei der Wasserstoffbeladung von Palladiumsilberlegierungen verschiedenen Gehalts sich einstellenden Widerstandsänderungen gemessen. *Von der Feldrichtung bestimmte Wanderung* des Wasserstoffs war in Palladiumsilberlegierungen *bis zu einem Gehalt von 20% Silber nachweisbar.*

4. Die durch Elektrolyse *unter erhöhtem Potential* in reines Palladium und auch in Palladiumsilber über den „Sättigungszustand" hinaus *maximal*

[1]) ZS. f. phys. Chem. (A) **154**, 143, 1931.

einzupressenden — bei Stromunterbrechung spontan entweichenden — Wasserstoffmengen werden bestimmt.

5. Bei der „Überbeladung erfolgt ein *schroffer Abfall* der durch Beladung bis zur Sättigung eingetretenen *Widerstandserhöhung*. Die Erscheinung konnte an reinem Palladium und an Palladiumsilber bis zu 50% Silber festgestellt werden.

Die Durchführung der Arbeit war ermöglicht durch Mittel, welche wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physikalische Chemie, März 1931.

Zur Theorie der Metalle.

I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette.

Von **H. Bethe** in Rom.

(Eingegangen am 17. Juni 1931.)

Es wird eine Methode angegeben, um die Eigenfunktionen nullter und Eigenwerte erster Näherung (im Sinne des Approximationsverfahrens von London und Heitler) für ein „eindimensionales Metall" zu berechnen, bestehend aus einer linearen Kette von sehr vielen Atomen, von denen jedes außer abgeschlossenen Schalen ein *s*-Elektron mit Spin besitzt. Neben den „Spinwellen" von Bloch treten Eigenfunktionen auf, bei denen die nach einer Richtung weisenden Spins möglichst an dicht benachbarten Atomen zu sitzen suchen; diese dürften für die Theorie des Ferromagnetismus von Wichtigkeit sein.

§ 1. In der Theorie der Metalle hat man sich bis vor einiger Zeit darauf beschränkt, die Bewegung der einzelnen Leitungselektronen im Potentialfeld der Metallatome zu untersuchen (Sommerfeld, Bloch). Von der Wechselwirkung der Elektronen untereinander wurde abgesehen, wenigstens soweit sie nicht summarisch in dem auf die Elektronen wirkenden Potential untergebracht werden kann. Dieses Verfahren war für die Probleme der metallischen Leitfähigkeit (mit Ausnahme der Supraleitung) sehr fruchtbar, ließ aber ein tieferes Eindringen etwa in das Problem des Ferromagnetismus nicht zu[1]) und machte z. B. die Berechnung der Kohäsionskräfte im Metall zu einem ganz hoffnungslosen Unternehmen: Die für die Störungsenergie erster Näherung maßgebenden Austauschkräfte zwischen den Leitungselektronen sind von gleicher Größenordnung wie die Nullpunktsenergie des Elektronengases (Energie nullter Näherung), und dementsprechend kann man abschätzen, daß die zweite Näherung wieder von derselben Größenordnung wird usw. Dieser Umstand stimmt etwas skeptisch gegen die ganze Approximation, bei der die Bewegung des einzelnen Elektrons (kinetische Nullpunktsenergie) als überragend wichtig gegenüber der Wechselwirkung (Austauschenergie) angesehen wird.

Deshalb ist in letzter Zeit von Slater[2]) und Bloch[3]) versucht worden, das Problem von der anderen Seite her zu approximieren, d. h. die Atome als fest vorgebildet anzunehmen und ihre Wechselwirkung als Störung zu betrachten, wie es der London-Heitlerschen Approximation für Moleküle

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929 zeigte, daß unter gewissen Voraussetzungen auch „freie Elektronen" Ferromagnetismus zeigen können.
[2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 509, 1930.
[3]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **61**, 206, 1930 (im folgenden mit l. c. zitiert).

entspricht. Slater interessierte sich dabei hauptsächlich für die Kohäsionskräfte in Nicht-Ferromagnetika, in denen also das London-Heitlersche Austauschintegral J im allgemeinen negativ ist[1]) und gab eine interessante Methode für die annähernde Berechnung des Grundterms solcher Metalle, für welchen natürlich der Gesamtspin verschwindet. Bloch berechnete für Zwecke des Ferromagnetismus angenähert die tieferen Terme im umgekehrten Falle $J > 0$ in systematischer Weise, erhielt aber durch sein Verfahren zuviele Eigenwerte. Es ist das Ziel dieser Arbeit, zunächst für den Fall einer linearen Kette von Atomen ein Verfahren anzugeben, welches jeden beliebigen Eigenwert dieses eindimensionalen Kristalls beliebig genau zu berechnen gestattet — beliebig genau natürlich nur im Rahmen der ersten Näherung der London-Heitlerschen Methode verstanden, so daß das Problem damit genau an der gleichen Stelle steht wie das des H_2 nach der Arbeit von London und Heitler. Wir werden dabei außer den etwas modifizierten Lösungen von Bloch[2]) noch andere Lösungstypen erhalten, wobei die Gesamtzahl der Eigenwerte genau die richtige ist.

§ 2. Unser Problem lautet also folgendermaßen: Gegeben eine lineare Kette von sehr vielen (N) gleichen Atomen. Jedes Atom besitzt außer abgeschlossenen Schalen ein Leuchtelektron in einer s-Bahn. Die Eigenfunktion des freien Atoms ist bekannt. Welches sind die Eigenfunktionen nullter und die Eigenwerte erster Näherung des ganzen Systems unter der Einwirkung der Wechselwirkungsenergie der Atome?

Solange von der Wechselwirkung abgesehen wird, gibt es für jedes Atom zwei Zustände mit gleicher Energie: Der Spin des Leuchtelektrons kann nach rechts oder nach links zeigen. Der Eigenwert der Kette ist also in nullter Näherung 2^N-fach entartet. Einen Zustand der Kette kann man festlegen, indem man angibt, bei welchen Atomen ein nach rechts weisender Spin sich befindet; dies sei bei den Atomen $m_1 m_2 \dots m_r$ der Fall. Die zugehörige Eigenfunktion der Kette, welche in allen Elektronen antisymmetrisch ist, sei $\psi(m_1 m_2 \dots m_r)$. Die richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung werden sich dann in der Form

$$\Psi = \sum_{m_1 m_2 \dots m_r} a(m_1 m_2 \dots m_r)\, \psi(m_1 \dots m_r)$$

darstellen, wobei jede der Zahlen $m_1, m_2, \dots, m_r$ die Werte von 1 bis N durchläuft. Wir setzen dabei fest, daß

$$m_1 < m_2 < \dots < m_r.$$

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.
[2]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **61**, 206, 1930 (im folgenden mit l. c. zitiert).

Berechnet man nun die Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie mit Bezug auf die durch die Spinverteilungen $m_1 \dots m_r$ definierten Zustände, so ergibt sich[1]):

Diagonalelemente: Gibt es in der Spinverteilung $m_1 \dots m_r$ N' Paare nebeneinander liegender gleichgerichteter Spins, so ist

$$W_{m_1 \dots m_r, m_1 \dots m_r} = E_0 - N' J.$$

E_0 ist die Wechselwirkung der Ladungswolken der Atome, J das London-Heitlersche Austauschintegral zwischen zwei Nachbaratomen. Für nicht direkt benachbarte Atome vernachlässigen wir das Austauschintegral, das ja mit der Entfernung exponentiell abfällt.

Nicht-Diagonalelemente treten auf zwischen zwei Zuständen, die durch Vertauschung eines Paares benachbarter *ungleicher* Spins auseinander hervorgehen; in unserer Bezeichnungsweise z. B. zwischen den Zuständen $m_1 \dots m_i \dots m_r$ und $m_1 \dots m_i + 1 \dots m_r$, wobei vorausgesetzt werden muß, daß $m_i + 1$ wirklich ein Linksspin ist, d. h. daß $m_{i+1} \neq m_i + 1$. Alle diese Nicht-Diagonalelemente der Wechselwirkungsenergie sind gleich $-J$.

Mit Hilfe der Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie erhält man die folgenden Gleichungen zwischen den Koeffizienten $a(m_1 \dots m_r)$ der gesuchten Eigenfunktion Ψ

$$2\varepsilon a(m_1 \dots m_r) + \sum_{m_1' \dots m_r'} a(m_1' \dots m_r') - a(m_1 \dots m_r) = 0. \qquad (1)$$

Dabei ist

$$2\varepsilon J = e - E_0 + NJ, \qquad (2)$$

e ist die gesamte Störungsenergie erster Näherung. Die Summe geht über alle die Verteilungen $m_1' \dots m_r'$, die aus $m_1 \dots m_r$ durch Vertauschung zweier benachbarter ungleicher Spins hervorgehen[2]).

Außer der Gleichung (1) sollen die a der Periodizitätsbedingung

$$a(m_1 \dots m_i \dots m_r) = a(m_1 \dots m_i + N \dots m_r) \qquad (3)$$

genügen.

§ 3. Für $r = 1$ lautet bekanntlich die Lösung von (1)

$$a(m) = e^{ikm},$$
$$\varepsilon = 1 - \cos k,$$
$$k = \frac{2\pi}{N}\lambda, \ \lambda = \text{ganze Zahl}.$$

---

[1]) F. Bloch, l. c.

[2]) Die Gleichung (1) ist bei Bloch, l. c., genauer abgeleitet [dort Gleichung (5)], die Atome sind dort mit f_i statt m_i numeriert und statt $2\varepsilon J$ einfach ε geschrieben.

Für $r = 2$ sind zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder liegen die beiden Rechtsspins getrennt voneinander, dann ist

$$-2\varepsilon a(m_1 m_2) = a(m_1+1, m_2) + a(m_1-1, m_2) + a(m_1, m_2+1) + a(m_1, m_2-1) - 4a(m_1, m_2) \quad (m_2 \neq m_1+1) \tag{4a}$$

oder sie liegen benachbart:

$$-2\varepsilon a(m_1, m_1+1) = a(m_1-1, m_1+1) + a(m_1, m_1+2) - 2a(m_1, m_1+1). \tag{4b}$$

Die erste Gruppe von Gleichungen wird streng gelöst durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} a(m_1 m_2) &= c_1 e^{i(f_1 m_1 + f_2 m_2)} + c_2 e^{i(f_2 m_1 + f_1 m_2)}, \\ \varepsilon &= 1 - \cos f_1 + 1 - \cos f_2, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

c_1, c_2, f_1, f_2 sind dabei vorerst unbestimmt.

Die zweite Gruppe kann befriedigt werden, wenn man durch Wahl von c_1 und c_2

$$0 = a(m_1, m_1) + a(m_1+1, m_1+1) - 2a(m_1, m_1+1) \tag{6}$$

macht. $a(m_1 m_1)$ hat dabei keinen physikalischen Sinn, sondern wird erst durch (5) definiert. Ersichtlich wird durch Addition von (6) zu (4b) dieses auf die Form (4a) gebracht, und die Gleichungen dieses Typs haben wir ja befriedigt. (6) in (5) eingesetzt gibt:

$$e^{i(f_1+f_2)m_1}\left[c_1(1 + e^{i(f_1+f_2)} - 2e^{if_2}) + c_2(1 + e^{i(f_1+f_2)} - 2e^{if_1})\right] = 0, \tag{7}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\cos\frac{f_1+f_2}{2} - e^{i\frac{f_1-f_2}{2}}}{\cos\frac{f_1+f_2}{2} - e^{-i\frac{f_1-f_2}{2}}} = \frac{\sin\frac{f_1-f_2}{2} + i\left(\cos\frac{f_1+f_2}{2} - \cos\frac{f_1-f_2}{2}\right)}{\sin\frac{f_1-f_2}{2} - i\left(\cos\frac{f_1+f_2}{2} - \cos\frac{f_1-f_2}{2}\right)}.$$

Wir setzen $c_1 = e^{i\varphi/2}$, $c_2 = e^{-i\varphi/2}$, so daß

$$\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2} = \frac{\sin\frac{f_1-f_2}{2}}{\cos\frac{f_1+f_2}{2} - \cos\frac{f_1-f_2}{2}},$$

$$2\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2} = \operatorname{ctg}\frac{f_1}{2} - \operatorname{ctg}\frac{f_2}{2}. \tag{8}$$

Demnach wird

$$a(m_1 m_2) = e^{i\left(f_1 m_1 + f_2 m_2 + \frac{1}{2}\varphi\right)} + e^{i\left(f_2 m_1 + f_1 m_2 - \frac{1}{2}\varphi\right)}. \tag{9}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß m_1 und m_2 im Grundgebiet der Kette liegen, d. h. $1 \leqq m_1 < m_2 \leqq N$. Die Periodizitätsbedingung fordert nun:

$$a(m_1 m_2) = a(m_2, m_1 + N). \tag{10}$$

[Die Schreibweise $a(m_2, m_1 + N)$ erklärt sich daraus, daß wir die m_i immer in der Reihenfolge ihrer Größe aufzählen wollen; vgl. oben.] (9) in (10) eingesetzt:

$$e^{i\left(f_1 m_1 + f_2 m_2 + \frac{1}{2}\varphi\right)} + e^{i\left(f_2 m_1 + f_1 m_2 - \frac{1}{2}\varphi\right)} = e^{i\left(f_1 m_2 + f_2 (m_1 + N) + \frac{1}{2}\varphi\right)} + e^{i\left(f_2 m_2 + f_1 (m_1 + N) - \frac{1}{2}\varphi\right)}.$$

Da dies für alle m_1 und m_2 gelten soll, muß der erste Summand links dem zweiten rechts gleich sein, welcher dieselbe Abhängigkeit von m_1 und m_2 besitzt, und umgekehrt, so daß

$$\left.\begin{aligned} N f_1 - \varphi &= 2\pi\lambda_1, \\ N f_2 + \varphi &= 2\pi\lambda_2, \\ \lambda_1, \lambda_2 &= 0, 1, 2, \ldots, N-1. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die f_1 und f_2 einzeln haben also nicht die gewohnte Form $\frac{2\pi}{N}\lambda$, wohl aber ihre Summe

$$k = f_1 + f_2 = \frac{2\pi}{N}(\lambda_1 + \lambda_2). \tag{12}$$

k ist eine wirkliche Integrationskonstante des Problems; mit e^{ik} multipliziert sich der Koeffizient $a(m_1 m_2)$, wenn beide Rechtsspins um einen Platz nach rechts rücken, wobei offenbar physikalisch nichts geändert wird.

Wir diskutieren jetzt das Verhalten der Phase φ als Funktion von f_1 und f_2, wobei wir festlegen, daß

$$-\pi \leqq \varphi \leqq +\pi. \tag{13}$$

Vertauscht man f_1 mit f_2, so ändert φ offenbar das Vorzeichen und die Koeffizienten a bleiben nach (9) ungeändert. Hält man f_2 fest und läßt f_1 von Null aus wachsen, so fällt ctg φ von $+\infty$ zu kleineren positiven Werten und erreicht schließlich Null für $f_1 = f_2$; φ geht also von 0 bis π. Wird f_1 eine Kleinigkeit größer als f_2, so springt φ von $+\pi$ auf $-\pi$ und steigt dann allmählich wieder auf Null, wenn f_1 weiter bis 2π wächst. Ist $f_1 = f_2$, so ist entweder

$$\varphi = +\pi, \quad \lambda_1 = \lambda_2 - 1 = \frac{N f_1}{2\pi} - \frac{1}{2},$$

oder

$$\varphi = -\pi, \quad \lambda_1 = \lambda_2 + 1 = \frac{N f_1}{2\pi} + \frac{1}{2}.$$

In beiden Fällen wird nach (9) für alle $m_1 m_2$

$$a(m_1 m_2) = e^{i f_1 (m_1 + m_2)} \left(e^{i \frac{\pi}{2}} + e^{-i \frac{\pi}{2}} \right) \equiv 0.$$

Das heißt: $f_1 = f_2$ führt *nicht* zu einer sinnvollen Lösung des Problems, und bei gegebenem λ_2 darf λ_1 nur die Werte

$$\lambda_1 = 0, 1, 2, \ldots, \lambda_2 - 2, \lambda_2 + 2, \ldots N - 1$$

annehmen. Da f_1, f_2 und f_2, f_1 die gleiche Lösung geben, können wir etwa festsetzen $f_1 < f_2$. Dann gibt es bei festem λ_2 die $\lambda_2 - 1$-Lösungen $\lambda_1 = 0, 1, \ldots, \lambda_2 - 2$, und λ_2 geht von 2 bis $N-1$, so daß die Gesamtzahl unserer Lösungen

$$\sum_{\lambda_2 = 2}^{N-1} \lambda_2 - 1 = \binom{N-1}{2}$$

wird. Offenbar muß es aber ebensoviele Lösungen geben wie Spinverteilungen $m_1 m_2$, also $\binom{N}{2}$. Wir haben also durch unsere genauere Diskussion festgestellt, daß sich mit Hilfe der gewöhnlichen Spinwellen *nicht genügend Lösungen* auffinden lassen, während Bloch (l. c.) annahm, daß die Methode zuviele Lösungen liefert, nämlich $\binom{N+1}{2}$.

§ 4. Es muß also noch $N-1$ weitere Lösungen geben. Diese erhält man, indem man zuläßt, daß die Wellenzahlen $f_1 f_2$ konjugiert komplexe Werte annehmen. Wir werden in der Tat finden, daß sich zu jedem beliebigen Wert von $f_1 + f_2 = k$ gerade ein Paar konjugiert komplexer Lösungen von (8) und (11) finden läßt. Sei

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= u + iv, \\ f_2 &= u - iv, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

dann ist

$$\operatorname{ctg} \frac{f_1}{2} = \frac{\cos \frac{u}{2} \operatorname{Cof} \frac{v}{2} - i \sin \frac{u}{2} \operatorname{Sin} \frac{v}{2}}{\sin \frac{u}{2} \operatorname{Cof} \frac{v}{2} + i \cos \frac{u}{2} \operatorname{Sin} \frac{v}{2}} = \frac{\sin u - i \operatorname{Sin} v}{\operatorname{Cof} v - \cos u}. \tag{15}$$

Nun ist nach (11)

$$\left.\begin{aligned} N(f_1 - f_2) = 2Niv &= 2\pi(\lambda_1 - \lambda_2) + 2\varphi, \\ \varphi &= \psi + i\chi, \\ \psi &= \pi(\lambda_2 - \lambda_1), \\ \chi &= Nv. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wenn v einen endlichen Wert annehmen soll, muß χ sehr groß sein, dann wird

$$\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2} \approx \frac{\sin\psi - \frac{1}{2}e^{\chi}}{\frac{1}{2}e^{\chi} - \cos\psi} = -i + 2e^{-\chi}(\sin\psi\, i\cos\psi),$$

$$\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2} = -i(1 + 2e^{-\chi+i\psi}). \tag{17}$$

In *erster* Näherung muß also gelten:

$$2\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2} = \operatorname{ctg}\frac{f_1}{2} - \operatorname{ctg}\frac{f_2}{2} = -2i = \frac{\sin u - i\,\mathfrak{Sin}\,v}{\mathfrak{Cof}\,v - \cos u} - \frac{\sin u + i\,\mathfrak{Sin}\,v}{\mathfrak{Cof}\,v - \cos u},$$

$$\mathfrak{Sin}\,v = \mathfrak{Cof}\,v - \cos u,$$

$$e^{-v} = \cos u \tag{18}$$

und

$$\varepsilon = 2 - \cos(u + iv) - \cos(u - iv)$$

$$= 2 - 2\cos u\,\mathfrak{Cof}\,v = 2 - \cos u\left(\cos u + \frac{1}{\cos u}\right),$$

$$\varepsilon = \sin^2 u = \tfrac{1}{2}(1 - \cos 2u). \tag{19}$$

Ersichtlich muß $\cos u \geqslant 0$, also $-\frac{\pi}{2} \leqslant u \leqslant \frac{\pi}{2}$ sein. Ist also $k = 2u + 2n\pi$ (n eine ganze Zahl) vorgegeben

zwischen 0 und π, so ist $u = \frac{k}{2}$,

zwischen π und 2π, so ist $u = \frac{k}{2} + \pi$.

In *zweiter* Näherung setzen wir

$$v = v_0 + \varepsilon, \tag{20}$$

wobei v_0 der eben berechnete Wert erster Näherung ist. Dann ist

$$2\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2} = -2i - 4ie^{-\chi+i\psi} = -2i\,\frac{\mathfrak{Sin}\,v}{\mathfrak{Cof}\,v - \cos u}$$

$$= -2i\,\frac{\mathfrak{Sin}\,v_0}{\mathfrak{Cof}\,v_0 - \cos u}\left[1 + \varepsilon\left(\frac{\mathfrak{Cof}\,v_0}{\mathfrak{Sin}\,v_0} - \frac{\mathfrak{Sin}\,v_0}{\mathfrak{Cof}\,v_0 - \cos u}\right)\right]$$

$$= -2i\cdot 1\cdot\left[1 + \varepsilon\cdot\left(\frac{1 + \cos^2 u}{1 - \cos^2 u} - 1\right)\right] = -2i(1 + 2\varepsilon\operatorname{ctg}^2 u),$$

$$\varepsilon = \operatorname{tg}^2 u\, e^{-\chi+i\psi}.$$

Da ε im allgemeinen sehr klein ist, darf für χ einfach $N v_0$ geschrieben werden. ψ richtet sich nun nach dem vorgegebenen Wert von k:

Ist $\frac{N}{2\pi}k = \lambda_1 + \lambda_2 = \lambda$ gerade und kleiner als $\frac{N}{2}$, so kann gesetzt werden:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \tfrac{1}{2}\lambda, \quad \psi = 0.$$

Ebenso für $\lambda \geqslant \frac{N}{2}$, $N+\lambda$ gerade:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \tfrac{1}{2}(N+\lambda), \quad \psi = 0.$$

Ist λ bzw. $N+\lambda$ ungerade, so müssen wir schreiben:

$$\lambda_2 = \lambda_1 + 1, \quad \psi = \pi.$$

Demnach ist

$$\varepsilon = \pm \operatorname{tg}^2 u e^{-N v_0}. \tag{21}$$

Für gerade λ (bzw. $N+\lambda$, positives Vorzeichen) ist also $v > v_0$; wird in der nächsten Näherung v_0 durch v ersetzt, so ist das resultierende ε kleiner als das der zweiten Näherung; das Verfahren zur Bestimmung von v konvergiert demnach gewiß immer und zwar sehr rasch. Ist dagegen das negative Vorzeichen zu wählen (ungerade λ bzw. $N+\lambda$), so wird $v < v_0$ und das ε wächst (absolut genommen) beim Fortschreiten zu höheren Näherungen. Das macht natürlich gar nichts aus, solange v_0 endlich ist, weil dann ε nur eine minutiöse Korrektur gibt. Wird dagegen u klein und damit $\cos u \approx 1$, so wird auch v_0 klein, und zwar genügend genau

$$v_0 = -\lg \cos u = 1 - \cos u = \tfrac{1}{2} u^2.$$

Ist nun u klein von der Ordnung $\frac{1}{\sqrt{N}}$, so wird $N v_0$ endlich und

$$\varepsilon = -u^2 e^{-N v_0}$$

ist absolut größer als v_0, sobald

$$N v_0 < \lg 2 \approx 0{,}7, \quad u^2 < \frac{1{,}4}{N}.$$

Für $u < \sqrt{\frac{1{,}4}{N}}$ und ungerade λ wird also $v_1 = v_0 + \varepsilon$ negativ werden, unser Verfahren divergiert und es läßt sich *keine* Lösung mit zwei konjugiert komplexen Wellenzahlen mehr auffinden[1]).

An ihre Stelle tritt jedoch eine zusätzliche Lösung mit zwei reellen Wellenzahlen. Wir betrachten wieder k als gegeben, so daß $f_2 = k - f_1$. Nun haben wir früher bei der Diskussion der reellen Lösungen stillschweigend angenommen, daß mit steigendem f_1 auch $F = N f_1 - \varphi$ monoton anwächst. Das ist auch naheliegend, da f_1 ja mit dem sehr großen Faktor N multipliziert ist und

[1]) In Wirklichkeit tritt dieser Fall schon für $u < \frac{2}{\sqrt{N}}$ ein — dann ergibt sich zwar in zweiter Näherung v noch positiv, aber die höheren Näherungen drücken es zu negativen Werten herab.

φ nur mit 1. Trotzdem trifft für kleine k die Annahme nicht zu. Bilden wir nämlich mit Rücksicht auf (8)

$$\frac{dF}{df_1} = N - 2 \cdot \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{f_1}{2}} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{k-f_1}{2}}}{1 + \left(\frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{f_1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{k-f_1}{2}\right)^2}$$

und setzen $f_1 = f_2 = \frac{k}{2}$, so ist

$$\frac{dF}{df_1} = N - \frac{1}{\sin^2 \frac{f_1}{2}}$$

offenbar nur so lange positiv, als

$$\sin \frac{f_1}{2} > \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Für $k < 4 \arcsin \frac{1}{\sqrt{N}} \approx \frac{4}{\sqrt{N}}$ wird der Anstieg von $F = Nf_1 - \varphi$ als Funktion von f_1 durch einen Abfall in der Umgebung von $f_1 = \frac{k}{2}$ unterbrochen. Ist nun $\frac{Nk}{2\pi} = \lambda$ *ungerade*, so ist

$$N\frac{k}{2} - \pi = 2\pi\lambda_1 = 2\pi\frac{\lambda - 1}{2},$$

wo λ_1 eine ganze Zahl, und es gibt für $\lambda_1 = \frac{\lambda-1}{2}$, $\lambda_2 = \frac{\lambda+1}{2}$ *zwei*[1]) Lösungen des Gleichungssystems (8), (11): Außer $f_1 = f_2$, $\varphi = \pi$ existiert eine Lösung $f_1 < f_2$, $\varphi \neq \pi$, für welche im Gegensatz zur ersteren die Koeffizienten (9) endlich bleiben.

Um die Lösung wirklich zu finden, setzen wir $f_1 = f - \frac{2\varepsilon}{N}$ und durchweg $\sin f = f$, $\cos f = 1$, $\operatorname{ctg} f = \frac{1}{f}$ wegen der Kleinheit der f. Dann ist

$$2 \operatorname{ctg} \frac{1}{2}\varphi = \frac{2}{f - \frac{2\varepsilon}{N}} - \frac{2}{f + \frac{2\varepsilon}{N}} = \frac{8\varepsilon}{Nf^2}, \tag{8a}$$

$$2\varphi = 2\pi(\lambda_2 - \lambda_1) - N(f_2 - f_1) = 2\pi - 4\varepsilon, \tag{11a}$$

$$\operatorname{ctg} \tfrac{1}{2}\varphi = \operatorname{tg} \varepsilon,$$

$$\frac{\operatorname{tg} \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{4}{Nf^2}. \tag{22}$$

Hieraus bestimmt sich ε, es ist $\varepsilon < \frac{\pi}{2}$, also $\varphi > 0$ und $Nf_1 > 2\pi\lambda_1$.

Damit haben wir für jeden Wert von λ eine zusätzliche Lösung mit reellen oder komplexen Wellenzahlen bestimmt. Der höchste zulässige

[1]) Man kann zeigen, daß kein weiterer ganzzahliger Wert (bei ungeradem λ, und überhaupt keiner bei geradem λ) von F mehr als einmal angenommen wird.

Wert für λ ist dabei offenbar $N-2$ mit $\lambda_1 = \lambda_2 = N-1$; für $\lambda = N-1$ dagegen würde $\lambda_2 = N$ sein, was außerhalb des Wertebereichs der λ_i liegt[1]). Also bekommen wir die $N-1$ Lösungen $\lambda = 0, 1, 2, \ldots, N-2$, und das ist genau die gesuchte Anzahl.

Die Koeffizienten $a(m_1 m_2)$ werden bei unseren komplexen Lösungen nach (9), (12), (16a):

$$a(m_1 m_2) = e^{iu(m_1+m_2)}\left(e^{v(m_1-m_2+\frac{1}{2}N)} \pm e^{v(m_2-m_1-\frac{1}{2}N)}\right),$$

$$a(m_1 m_2) = e^{iu(m_1+m_2)} \begin{matrix}\mathfrak{Cof}\\ \mathfrak{Sin}\end{matrix} v\left(\tfrac{1}{2}N - (m_2 - m_1)\right). \qquad (23)$$

$\mathfrak{Cof}$ und $\mathfrak{Sin}$ steht, je nachdem ob λ (bzw. $N+\lambda$ für $\lambda > \frac{N}{2}$) gerade oder ungerade ist. Es ist demnach bei unseren Lösungen am wahrscheinlichsten, daß die beiden Rechtsspins möglichst dicht beieinander liegen, die Wahrscheinlichkeit $|a(m_1 m_2)|^2$ fällt mit der Entfernung $m_2 - m_1$ etwa exponentiell ab. Der extremste Fall tritt ein für die Lösung $\lambda = \frac{1}{2}N$, $u = \frac{1}{2}\pi$, $v = \infty$: Hier ist nach geeigneter Normierung

$$a(m_1 m_2) = \begin{cases} 0 & , \text{ wenn } m_2 \neq m_1 + 1, \\ (-)^{m_1}, & \text{wenn } m_2 = m_1 + 1, \end{cases}$$

die beiden Rechtsspins sind dann stets unmittelbar benachbart.

Jeder Eigenwert ε zu einer Lösung mit zwei konjugiert komplexen Wellenzahlen ist, wie wir sogleich zeigen werden, *kleiner* als alle Eigenwerte mit der gleichen Wellenzahlsumme k und reellen Wellenzahlen. Nach (2) liegt also die zugehörige Energie erster Näherung *e tiefer* als die aller Lösungen mit reellen Wellenzahlen, wenn das Austauschintegral J *positiv* ist (ferromagnetischer Fall), dagegen *höher*, wenn J *negativ* ist (*Normalfall*).

Für die komplexe Lösung ist nämlich

$$\varepsilon_k = \sin^2 u, \qquad (19)$$

für die reellen

$$\varepsilon_r = 1 - \cos f_1 + 1 - \cos(k - f_1). \qquad (5)$$

(5) erreicht sein Minimum für

$$f_1 = \tfrac{1}{2}k, \quad \text{wenn } 0 \leqslant k \leqslant \pi,$$

$$f_1 = \tfrac{1}{2}k + \pi, \quad \text{wenn } \pi \leqslant k \leqslant 2\pi,$$

---

[1]) Die Lösung $\lambda_1 = N-1$, $\lambda_2 = N$ ist schon einmal als $\lambda_2 = 0$, $\lambda_1 = N-1$ gezählt.

also allgemein für $f_1 = f_2 = u$. Das Minimum ist

$$\varepsilon_{\min} = 2\,(1 - \cos u),$$

so daß

$$\frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_{\min}} = \frac{1}{2}(1 + \cos u) \leqslant 1, \tag{24}$$

wobei das Gleichzeichen nur für $u = 0$ steht[1]). Das ist aber gerade unsere Behauptung.

§ 5. Wir gehen nun zum allgemeinen Fall von r nach rechts orientierten Spins über. Die Gleichungen (1) zerfallen wieder in verschiedene Typen: Sind unter den r Spins $m_1 \ldots m_r$ keine benachbarten, so ist:

$$-2\varepsilon a(m_1 \ldots m_i \ldots m_r) = \sum_{i=1}^{r}[a(m_1 \ldots m_i + 1 \ldots m_r) + a(m_1 \ldots m_i - 1 \ldots m_r) - 2a(m_1 \ldots m_i \ldots m_r)]. \tag{24a}$$

Sind zwei benachbart, etwa $m_{k+1} = m_k + 1$, so kommt stattdessen:

$$\begin{aligned} -2\varepsilon a(m_1 \ldots m_i \ldots m_k m_k + 1 \ldots m_r) &= a(\ldots m_k - 1\, m_k + 1 \ldots) \\ &+ a(\ldots m_k m_k + 2 \ldots) - 2a(\ldots m_k m_k + 1 \ldots) \\ &+ \sum_{i \neq k,\, k+1}[a(\ldots m_i + 1 \ldots) + a(\ldots m_i - 1) - 2a(\ldots m_i)] \end{aligned} \tag{24b}$$

und analog für mehr benachbarte Rechtsspins. Wir machen den Ansatz

$$a(m_1 \ldots m_r) = \sum_{P=1}^{r!} \exp.i\left[\sum_{k=1}^{r} f_{Pk} m_k + \tfrac{1}{2}\sum_{k<l} \varphi_{Pk,\,Pl}\right] \tag{25}$$

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{r} 1 - \cos f_k. \tag{26}$$

P ist irgendeine Permutation der r Zahlen $1, 2, \ldots r$, Pk die Zahl, die durch diese Permutation an die Stelle von k gesetzt wird. Der Ansatz befriedigt ersichtlich die erste Gleichungsgruppe (24a). Die übrigen Gleichungen erfüllen wir nun dadurch, daß wir fordern:

$$2a(m_1 \ldots m_k m_k + 1 \ldots m_r) = a(\ldots m_k m_k \ldots) + a(\ldots m_k + 1\, m_k + 1 \ldots), \tag{27}$$

wobei die rechtsstehenden Größen durch (25) definiert sind. (27) soll für beliebige Wertsysteme $m_1 \ldots m_r$ gelten, wobei beliebig viele m_i benachbart sein dürfen — nur vorausgesetzt, daß $m_1 < m_2 < \cdots < m_r$. Damit werden *gleichzeitig* die Gleichungen (24b) und alle diejenigen befriedigt, welche Verteilungen $m_1 \ldots m_r$ mit *mehr als zwei* benachbarten Rechtsspins ent-

[1]) In Wirklichkeit kann ja f_1 nie genau gleich f_2 sein (vgl. § 3), deshalb steht in Wahrheit immer das $<$-Zeichen.

sprechen; alle Gleichungen werden nämlich auf den bereits gelösten Typ (24a) zurückgeführt. (27) selbst erfüllen wir, indem wir die Phasen φ aus

$$2 \operatorname{ctg} \tfrac{1}{2} \varphi_{kl} = \operatorname{ctg} \tfrac{1}{2} f_k - \operatorname{ctg} \tfrac{1}{2} f_l; \quad -\pi \leqq \varphi_{kl} \leqq +\pi \tag{28}$$

bestimmen. Daß damit tatsächlich (27) erfüllt wird, erkennt man ganz analog zu § 3.

Nun bleibt noch die Periodizitätsbedingung

$$a(m_1 m_2 \dots m_r) = a(m_2 \dots m_r m_1 + N)$$

$$\sum_P \exp. i \Big(\sum_{k=1}^{r} f_{Pk} m_k + \tfrac{1}{2} \sum_{k<l} \varphi_{Pk, Pl} \Big)$$

$$= \sum_{P'} \exp. i \Big(\sum_{k=2}^{r} f_{P'(k-1)} m_k + f_{P'r}(m_1 + N) + \sum_{k<l} \varphi_{P'k, P'l} \Big).$$

Dies gilt für alle $m_1 \dots m_r$; darum müssen je zwei Glieder rechts und links, welche die gleiche Abhängigkeit von den m_k besitzen, einzeln gleich sein, etwa das Glied P auf der linken und P'' auf der rechten Seite, wobei P'' definiert ist durch

$$P''(k-1) = Pk \quad (k = 2, \dots, r), \quad P''r = P1.$$

Also kommt:

$$N f_{P''r} + \tfrac{1}{2} \sum_{k<l} \varphi_{P''k, P''l} - \tfrac{1}{2} \sum_{k<l} \varphi_{Pk, Pl} = 2\pi\lambda$$

$$= N f_{P1} + \tfrac{1}{2} \sum_{k<l \leqq r-1} \varphi_{P(k+1), P(l+1)} + \tfrac{1}{2} \sum_{k=1}^{r-1} \varphi_{P(k+1), P1} - \tfrac{1}{2} \sum_{2 \leqq k<l} \varphi_{Pk, Pl} - \tfrac{1}{2} \sum_{k=2}^{r} \varphi_{P1, Pk}$$

$$= N f_{P1} - \sum_{k=2}^{r} \varphi_{P1, Pk},$$

wobei $\varphi_{kl} = -\varphi_{lk}$ benutzt wurde. Da die Beziehung für jedes P gilt, folgt

$$N f_i = 2\pi\lambda_i + \sum_k \varphi_{ik} \tag{29}$$

für alle i.

Ganz analog zu § 3 zeigt man weiter, daß zwei f_i niemals zusammenfallen dürfen, weil sonst alle Koeffizienten a verschwinden und daß sich deshalb bei reellen f_i zwei aufeinanderfolgende λ_i stets mindestens um zwei unterscheiden müssen. Die Anzahl der Lösungen mit reellen f wird daher

$$\binom{N-r+1}{r},$$

also sehr viel kleiner als die gesuchte Anzahl Lösungen $\binom{N}{r}$.

§ 6. Ist $f_k = u_k + i v_k$ eine komplexe Wellenzahl, so folgt aus

$$N f_k = 2\pi\lambda_k + \sum_l \varphi_{kl},$$

daß mindestens eines der φ_{kl} einen sehr großen Imaginärteil von der Ordnung N besitzen muß. Das bedeutet in erster Näherung (§ 4)

$$2 \operatorname{ctg} \tfrac{1}{2}\varphi_{kl} = \operatorname{ctg} \tfrac{1}{2} f_k - \operatorname{ctg} \tfrac{1}{2} f_l = -2i.$$

Es muß also ein f_l geben von der Art, daß der Realteil von $\operatorname{ctg} \frac{1}{2} f_l$ mit demjenigen von $\operatorname{ctg} \frac{1}{2} f_k$ übereinstimmt, während die Imaginärteile sich um $2i$ unterscheiden (bis auf Größen der Ordnung e^{-N}). Damit wird man auf folgende Lösung geführt, die wir als Wellenkomplex bezeichnen wollen:

n Wellenzahlen seien bestimmt durch die Gleichungen:

$$\operatorname{ctg} \tfrac{1}{2} f_\varkappa = a - i\varkappa; \quad \varkappa = -(n-1), -(n-3), \ldots n-1, \tag{30}$$

wobei a eine für alle n Wellenzahlen gleiche Konstante ist. Ersichtlich ist dann

$$\varphi_{\varkappa,\,\varkappa\pm 2} = \psi \mp i\infty,$$

während die übrigen $\varphi_{\varkappa\,\lambda}$ endliche Imaginärteile haben. ψ bleibt unbestimmt. Unter Verwendung von (15) findet man

$$\frac{\sin u_\varkappa}{\mathfrak{Cof}\, v_\varkappa - \cos u_\varkappa} = a,$$

$$\frac{\mathfrak{Sin}\, v_\varkappa}{\mathfrak{Cof}\, v_\varkappa - \cos u_\varkappa} = \varkappa,$$

und die Auflösung hiervon ergibt

$$\left.\begin{aligned} u_\varkappa &= \operatorname{arc\,tg} \frac{2a}{a^2 + \varkappa^2 - 1} = \operatorname{arc\,ctg} \frac{a}{\varkappa + 1} - \operatorname{arc\,ctg} \frac{a}{\varkappa - 1}, \\ \mathfrak{Tg}\, v_\varkappa &= \frac{2\varkappa}{a^2 + \varkappa^2 + 1}, \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

$$e^{-2v_\varkappa} = \frac{(\varkappa+1)^2 + a^2}{(\varkappa-1)^2 + a^2}. \tag{32}$$

$\sin u$ hat dabei stets das Vorzeichen von a.

Wir behaupten nun, daß sich a durch die Gesamtwellenzahl unseres Wellenkomplexes

$$k = \sum_{\varkappa=-(n-1)}^{n-1} f_\varkappa = \sum_\varkappa u_\varkappa \tag{33}$$

ausdrücken läßt in der einfachen Form

$$a = n \operatorname{ctg} \tfrac{1}{2} k. \tag{34}$$

Für $n = 1$ ist das evident, für $n = 2$ folgt es durch Einsetzen der früher erhaltenen Lösung (18) (vgl. § 4):

$$e^{-v} = \cos u, \quad u = \tfrac{1}{2}k \quad \text{bzw.} \quad \tfrac{1}{2}k + \pi,$$

$$a = \frac{\sin u}{\mathfrak{Cof}\, v - \cos u} = \frac{\sin u}{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\cos u} + \cos u\right) - \cos u} = 2\operatorname{ctg} u = 2\operatorname{ctg}\tfrac{1}{2}k.$$

Andererseits sind bei festgehaltenem a die Wellenzahlen $u_\varkappa$ für einen Komplex von n Wellen genau die gleichen wie für einen von nur $n-2$ Wellen; es kommen bloß zwei neue Wellenzahlen $u_{n-1} = u_{-(n-1)}$ hinzu, so daß

$$\tfrac{1}{2}k_n = \tfrac{1}{2}k_{n-2} + u_{n-1}. \tag{33a}$$

Nehmen wir nun (34) für $n-2$ als bewiesen an, so kommt

$$\begin{aligned}\tfrac{1}{2}k_n &= \operatorname{arc\,ctg}\frac{a}{n-2} + \operatorname{arc\,ctg}\frac{a}{n} - \operatorname{arc\,ctg}\frac{a}{n-2}\\ &= \operatorname{arc\,ctg}\frac{a}{n}.\end{aligned}$$

Ferner behaupten wir: Zu unserem Wellenkomplex gehört der Eigenwert

$$\varepsilon_n = 1/n\,(1 - \cos k). \tag{35}$$

Auch das ist für $n = 1$ evident und für $n = 2$ in (19) nachgewiesen. Allgemein ist

$$\begin{aligned}\varepsilon_n = \sum_{\varkappa=-(n-1)}^{n-1} 1 - \cos(u_\varkappa + i v_\varkappa) &= \varepsilon_{n-2} + 2 - \cos(u_{n-1} + i v_{n-1}) - \cos(u_{n-1} - i v_{n-1})\\ &= \varepsilon_{n-2} + 2\,(1 - \cos u_{n-1}\,\mathfrak{Cof}\, v_{n-1})\\ &= \varepsilon_{n-2} + 2\left(1 - \frac{[a^2 + (n-1)^2 - 1][a^2 + (n-1)^2 + 1]}{[a^2 + (n-1)^2 + 1]^2 - 4(n-1)^2}\right)\\ &= \varepsilon_{n-2} + 4\,\frac{a^2 - n(n-2)}{(a^2 + n^2)(a^2 + (n-2)^2)}\end{aligned}$$

mit Benutzung von (31), (32). Nehmen wir jetzt (35) als gültig für $n-2$ an und benutzen (34), so folgt

$$\begin{aligned}\tfrac{1}{2}\varepsilon_n &= \frac{1}{(n-2)\left(1 + \frac{a^2}{(n-2)^2}\right)} + 2\,\frac{a^2 - n(n-2)}{(a^2 + n^2)(a^2 + (n-2)^2)}\\ &= \frac{(n-2)(a^2 + n^2) + 2\,(a^2 - n(n-2))}{(a^2 + n^2)(a^2 + (n-2)^2)}\\ &= \frac{n}{a^2 + n^2} = \frac{1}{n}\,(1 - \cos k).\end{aligned}$$

Schließlich wollen wir analog zu § 4 nachweisen: Ist die Anzahl der nach rechts gerichteten Spins r und die Gesamtwellenzahl k aller Spinwellen vorgegeben, so erhält man den kleinsten Eigenwert ε, indem man alle r Spinwellen zu einem einzigen Wellenkomplex vereinigt. Der Eigenwert ist dann

$$\varepsilon_r = 1/r\,(1 - \cos k).$$

Hat man dagegen zwei Wellenkomplexe mit n und $p = r - n$ Wellen, so ist

$$\varepsilon_{p+n} = \frac{1}{n}\,(1 - \cos k_1) + \frac{1}{p}\,(1 - \cos (k - k_1)).$$

Das Minimum dieses Ausdrucks wird erreicht, wenn

$$\frac{1}{n}\sin k_1 = \frac{1}{p}\sin (k - k_1),$$

$$\sin k_1 = \frac{n \sin k}{\sqrt{n^2 + 2\,n\,p\cos k + p^2}}$$

und ist

$$\varepsilon_{\min} = \frac{n + p - \sqrt{n^2 + p^2 + 2\,n\,p\cos k}}{n\,p}.$$

Nun ist sicher

$$(n + p)\sqrt{n^2 + p^2 + 2\,n\,p\cos k} < (n + p)^2 - n\,p\,(1 - \cos k),$$

wie man sich durch Quadrieren sofort überzeugt. Daraus folgt aber unmittelbar

$$\varepsilon_r < \varepsilon_{\min}. \tag{36}$$

Bilden die Spinwellen mehr als zwei Wellenkomplexe, so liegt ε natürlich noch höher. Der Zustand tiefster Energie im Falle von r Rechtsspins ist also, wenn $J > 0$ (ferromagnetischer Fall): *ein* Wellenkomplex von r Spins, wenn $J < 0$ (Normalfall): r Einzelwellen mit reellen Wellenzahlen. Im letzteren Falle ist natürlich durch diese Forderung die Lösung tiefster Energie noch nicht festgelegt.

Es ist leicht, die zweite Näherung für die Wellenzahlen der Wellen eines Komplexes zu berechnen, indem man die u und v der Formeln (31), (32) etwas verändert, um den wirklichen Periodizitätsbedingungen (29) zu genügen. Die Rechnung läuft analog zu § 4, man findet allgemein, daß für endliche k stets eine Lösung in unmittelbarer Nähe von (31), (32) möglich ist, während für kleine k von der Ordnung $\frac{1}{\sqrt{N}}$ die Lösung ihren Typus ändert, sofern $\frac{N\,k}{2\,\pi} = \lambda$ nicht durch n teilbar ist. An Stelle des Komplexes

von drei Spinwellen tritt dann z. B. ein Paar konjugiert komplexer Wellen, wie sie in §4 behandelt wurden (mit geradem λ), und eine Einzelwelle mit sehr nahe benachbarter reeller Wellenzahl. Die Anzahl der Lösungen wird durch diese Änderung ihres Aussehens nicht beeinflußt: Es gibt je eine Lösung für $\lambda = 0, 1, 2, \ldots, N - n$; letzterer Wert entspricht $\lambda_{-(n-1)} = \lambda_{-(n-3)} = \cdots = \lambda_{n-1} = N - 1$. Für höhere Werte von λ würden ein oder mehrere $\lambda_\varkappa = N$, was unzulässig ist.

Wir wollen von nun an aber auch $\lambda_i = 0$ generell ausschließen. Dadurch gewinnen wir zunächst an Symmetrie. Ferner trennen wir damit automatisch die Lösungen, für welche der *Gesamtspin* gleich $m = \frac{1}{2}N - r$ ist, von allen denen, bei denen nur die nach links gerichtete *Komponente* des Spins diese Größe hat, während der Spin selbst einen höheren Betrag besitzt. Die letzteren Zustände werden nämlich gerade durch solche Lösungen gegeben, bei denen eine oder mehrere unter den r Wellenzahlen Null sind. Dann gibt es nur noch $N - 2n + 1$ Lösungen mit einem Wellenkomplex von n Spinwellen: $\lambda = n, n + 1, \ldots, N - n$.

§ 7. Wir nehmen an, daß *zwei* Komplexe von n und von $p\,(> n)$ Spinwellen vorhanden sind und fragen nach der Anzahl der Lösungen, die man mit diesem Ansatz erhalten kann. Dazu müssen wir die Phasen φ diskutieren.

Seien die Wellenzahlen im ersten Komplex gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{ctg}\tfrac{1}{2}f_\varkappa &= a - i\varkappa, \qquad \varkappa = -(n-1), -(n-3), \ldots n-1 \\ a &= n \operatorname{ctg}\tfrac{1}{2}k_1, \quad k_1 = \sum_\varkappa f_\varkappa, \end{aligned}\right\} \tag{37a}$$

die des zweiten

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{ctg}\tfrac{1}{2}f_\mu &= b - i\mu, \qquad \mu = -(p-1), -(p-3), \ldots p-1 \\ b &= p \operatorname{ctg}\tfrac{1}{2}k_2, \quad k_2 = \sum_\mu f_\mu. \end{aligned}\right\} \tag{37b}$$

so ist nach (28), (29), (31)

$$\left.\begin{aligned} N k_1 &= 2\pi\lambda_1 + \sum_\varkappa \sum_\mu \varphi_{\varkappa\mu}, \\ N k_2 &= 2\pi\lambda_2 - \sum_\varkappa \sum_\mu \varphi_{\varkappa\mu}, \\ \operatorname{ctg}\varphi_{\varkappa\mu} &= \operatorname{ctg}(\psi_{\varkappa\mu} + i\chi_{\varkappa\mu}) = \tfrac{1}{2}(a-b) - \tfrac{1}{2}i(\varkappa-\mu), \\ \operatorname{tg}\psi_{\varkappa\mu} &= \frac{a-b}{\frac{1}{4}(a-b)^2 + \frac{1}{4}(\varkappa-\mu)^2 - 1}. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Vorzeichen von $\psi_{\varkappa\mu}$ = Vorzeichen von $a - b$, $\sum_\varkappa \sum_\mu \chi_{\varkappa\mu} = 0$, weil die $f_\varkappa$ und f_μ in konjugiert komplexen Paaren angeordnet sind.

Die $\psi_{\varkappa\mu}$ sind Null, wenn k_1 sehr klein, a sehr groß, und werden dann bei wachsendem k_1 positiv, solange $a > b$. Uns interessiert vor allem ihr Wert für den Fall, daß a sehr nahe an b heranrückt und schließlich kleiner als b wird, damit wir feststellen können, wie viele Werte den ganzen Zahlen $\lambda_1\lambda_2$ verboten sind. Wir halten dabei $\lambda_0 = \frac{N k_2}{2\pi}$ fest[1]) und definieren λ' durch

$$n \operatorname{ctg} \frac{\pi\lambda'}{N} > p \operatorname{ctg} \frac{\pi\lambda_0}{N} > n \operatorname{ctg} \frac{\pi(\lambda'+1)}{N}. \tag{39}$$

Für $N k_1 = 2\pi\lambda'$ wird dann offenbar $a - b$ noch positiv und klein von der Ordnung $1/N$ sein. Dann ist $\operatorname{tg} \psi_{\varkappa\mu}$ klein und positiv, wenn $|\varkappa - \mu| > 2$, klein und negativ, wenn $|\varkappa - \mu| < 2$, sehr groß und positiv, wenn $|\varkappa - \mu| \approx 2$.

Letzteres folgt daraus, daß die $\varkappa$ und μ sich nur um Größen der Ordnung $e^{-N} \leqslant 1/N^2$ von ganzen Zahlen unterscheiden (vgl. etwa § 4), so daß $\frac{1}{4}(\varkappa - \mu)^2 - 1 \leqslant (a-b)^2$, sobald $|\varkappa - \mu|$ in der Nähe von 2 liegt. Es ist also bis auf Größen der Ordnung $1/N$:

$$\psi_{\varkappa\mu} = \begin{cases} 0 & \text{für } |\varkappa - \mu| > 2, \\ \pi & \text{für } |\varkappa - \mu| < 2, \\ \frac{1}{2}\pi & \text{für } |\varkappa - \mu| = 2. \end{cases} \tag{40}$$

Nehmen wir zunächst an

$$p - n \textit{ ungerade}.$$

Dann gibt es zu gegebenem $\varkappa$ sicher gerade zwei Werte $\mu = \varkappa + 1$ und $\mu = \varkappa - 1$, für welche $\psi_{\varkappa\mu}$ nicht verschwindet, sondern den Wert π hat. Demnach ist

$$\sum_{\varkappa} \sum_{\mu} \psi_{\varkappa\mu} = 2\pi n. \tag{41}$$

$p - n$ *gerade*: Zu jedem $\varkappa$ gibt es drei μ, für welche $\psi_{\varkappa\mu} \neq 0$:

$$\begin{aligned} \mu &= \varkappa, & \psi_{\varkappa\mu} &= \pi, \\ \mu &= \varkappa + 2, & \psi_{\varkappa\mu} &= \tfrac{1}{2}\pi, \\ \mu &= \varkappa - 2, & \psi_{\varkappa\mu} &= \tfrac{1}{2}\pi. \end{aligned}$$

Zusammen erhält man wieder

$$\sum_{\varkappa} \sum_{\mu} \psi_{\varkappa\mu} = 2\pi n.$$

---

[1]) Wir werden im Verlauf sehen, daß für $a \approx b$ in der Tat k_1 und k_2 die Form $\frac{2\pi}{N}$ mal ganze Zahl haben, so daß $\lambda_0 =$ ganze Zahl.

Also ist

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{N k_1}{2\pi} - n = \lambda' - n, \\ \lambda_2 &= \lambda_0 + n. \end{aligned}\right\} \tag{42a}$$

Entsprechend wird für $N k_1 = 2\pi(\lambda' + 1)$:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\varkappa}\sum_{\mu} \psi_{\varkappa\mu} &= -2\pi n, \\ \lambda_1 &= \lambda' + 1 + n, \\ \lambda_2 &= \lambda_0 - n. \end{aligned}\right\} \tag{42b}$$

Also hat λ_1 den Wertevorrat

$$\lambda_1 = n,\ \ n+1, \ldots \lambda' - n,\ \ \lambda' + n + 1, \ldots N - n. \tag{42c}$$

Die $2n$ Werte $\lambda' - n + 1, \ldots \lambda' + n$ sind wegen des Vorhandenseins des anderen Spinkomplexes verboten. Ebenso sieht man: Macht man λ_0 klein, so ist im allgemeinen $b > a$, also $\lambda_2 = \lambda_0 - n$. λ_2 muß aber mindestens gleich p sein (Ende des vorigen Paragraphen), demnach $\lambda_0 \geqslant p + n$. Genau so ergibt sich $\lambda_0 \leqslant N - p - n$, woraus folgt, daß λ_0 genau $N - 2n - 2p + 1$ Werte annehmen kann. Das sind wieder $2n$ Werte weniger, als wenn der andere Spinkomplex nicht vorhanden wäre. Wichtig ist dabei, daß beidemal die Anzahl n der Wellen des *kleineren* Komplexes auftritt. Die Gesamtzahl unserer Lösungen ist demnach

$$(N - 2n - 2p + 1)(N - 4n + 1).$$

Es bleibt der Fall $n = p$ zu untersuchen. Hier fehlt für $\varkappa = n - 1$ der eine Partner $\mu = \varkappa + 2$, welcher früher ein $\psi_{k\mu} = \frac{1}{2}\pi$ lieferte, und ebenso fehlt für $\varkappa = -(n-1)$ der Partner $\mu = \varkappa - 2$, so daß jetzt

$$\sum_{\varkappa}\sum_{\mu} \psi_{\varkappa\mu} = (2n - 1)\pi. \tag{43}$$

Außerdem gibt es nun ein λ', so daß $n \operatorname{ctg} \frac{\pi\lambda'}{N} = p \operatorname{ctg} \frac{\pi\lambda_0}{N}$, nämlich einfach $\lambda' = \lambda_0$. Dies führt aber zu keiner Lösung, weil jedesmal $f_\varkappa = f_\mu$ wird, wenn $\varkappa = \mu$, und bekanntlich die Eigenfunktion verschwindet, sobald zwei Wellenzahlen einander gleich sind. Also darf höchstens

$$N k_1 = 2\pi(\lambda_0 - 1)$$

sein, und das liefert

$$\lambda_1 = \lambda_0 - \tfrac{1}{2} - n,$$

$$\lambda_2 = \lambda_0 - \tfrac{1}{2} + n,$$

ebenso kommt für $Nk_1 = 2\pi(\lambda_0 + 1)$

$$\sum_{\varkappa}\sum_{\mu}\psi_{\varkappa\mu} = -(2n-1)\pi,$$

$$\lambda_1 = \lambda_0 + \tfrac{1}{2} + n,$$

$$\lambda_2 = \lambda_0 + \tfrac{1}{2} - n.$$

λ_0 ist dabei ersichtlich eine halbganze Zahl. Im Wertevorrat von λ_1 fehlen wieder $2n$ Zahlen: $\lambda_0 - n + \frac{1}{2}, \ldots \lambda_0 + n - \frac{1}{2}$, im Wertevorrat von λ_0 aber diesmal nur $2n-1$: λ_0 muß mindestens gleich $2n - \frac{1}{2}$ ($\lambda_2 = n$) und kann höchstens gleich $N - 2n + \frac{1}{2}$ sein ($\lambda_2 = N - N$), d. s.: $N - 4n + 2$ Werte statt der $N - 2n + 1$, die zulässig sind, wenn nur ein Komplex von n Wellen vorhanden. Vertauschung von λ_1 und λ_2 ändert die Lösung nicht, so daß die Gesamtzahl der Lösungen

$$\tfrac{1}{2}(N - 4n + 2)(N - 4n + 1)$$

wird.

Die Verhältnisse werden vielleicht noch klarer, wenn wir für den Augenblick die ψ anders normieren: Es sei ψ' so definiert, daß es für sehr große a mit ψ übereinstimmt, aber für $a = b$ stetig bleibt. Dann wächst (im Falle zweier Komplexe mit n Wellen) $\sum_{\varkappa}\sum_{\mu}\psi'_{\varkappa\mu}$ von Null bis $(2n-1)2\pi$, während k_1 bei festgehaltenem k_2 von $\frac{2\pi}{N}n$ bis $\frac{2\pi}{N}(N-n)$ geht. Ist nun

$$2\pi\lambda'_1 = Nk_1 - \sum_{\varkappa}\sum_{\mu}\psi'_{\varkappa\mu},$$

so nimmt λ'_1 offenbar alle Werte von n bis $N - 3n + 1$ an, d. s. $N - 4n + 2$ Werte, was auch immer der Wert von λ_2 ist. Für λ_2 dagegen ist ein weiterer Wert zu verbieten, nämlich der, welcher zu $k_2 = k_1$ führen würde.

Wir nehmen jetzt allgemein an, daß wir q_n Komplexe von je n Wellen haben, also: q_1 Einzelwellen mit reeller Wellenzahl, q_2 Paare mit konjugiert komplexen Wellenzahlen usw. Die Konstante λ_1 des ersten der Komplexe von je n Wellen hätte an sich den Wertevorrat $n, n+1, \ldots, N-n$, d. s. $N - 2n + 1$ mögliche Werte, wenn nämlich gar kein anderer Wellenkomplex vorhanden wäre. Für jeden Komplex mit $p > n$ Wellen gehen nun aus diesem Wertevorrat, wie wir gesehen haben, $2n$ Zahlen verloren, für jeden Komplex von $p < n$ Wellen nur $2p$, endlich für jeden der übrigen $q_n - 1$ Komplexe mit n Wellen je $2n-1$ Zahlen. Also bleiben

$$Q'_n = N - 2n + 1 - 2\sum_{p<n} pq_p - 2\sum_{p>n} nq_p - (2n-1)(q_n - 1)$$

mögliche Werte für λ_1 übrig. Die Konstante λ_2 des zweiten Komplexes von n Wellen darf nun außerdem nicht k_2 mit k_1 zusammenfallen lassen,

hat also eine Möglichkeit weniger, die des letzten Komplexes von n Wellen, λ_{q_n}, kann schließlich nur noch

$$Q_n' - (q_n - 1) = Q_n + 1$$

verschiedene Werte annehmen, wo

$$Q_n(N, q_1 q_2 \ldots) = N - 2\sum_{p<n} p\, q_p - 2\sum_{p \geqq n} n\, q_p. \tag{44}$$

Schließlich ist zu berücksichtigen, daß Vertauschung der λ der verschiedenen Wellenkomplexe mit gleicher Anzahl n von Wellen nicht zu neuen Lösungen führt. Die gesamte Zahl unserer Lösungen wird somit

$$z(N, q_1 q_2 \ldots) = \prod_{n=1}^{\infty} \frac{(Q_n + q_n) \ldots (Q_n + 1)}{q_n!} = \prod_n \binom{Q_n + q_n}{q_n}, \tag{45}$$

wo die Q_n durch (44) definiert sind.

8. Wir werden nun nachweisen, daß wir die richtige Anzahl Lösungen erhalten haben.

Bekanntlich ist die Anzahl $z(r)$ der Eigenwerte mit festem *Gesamtspin* $s = \frac{1}{2}N - r$ gleich der Anzahl der Eigenwerte mit einer nach links gerichteten *Komponente* des Spins $m = s$, vermindert um die mit $m = s + 1$, d. h.[1])

$$z(N, r) = \binom{N}{r} - \binom{N}{r-1} = \frac{N - 2r + 1}{N - r + 1}\binom{N}{r}. \tag{46}$$

Es muß nun sein

$$\sum_{q_1 q_2 \ldots} z(N, q_1, q_2 \ldots) = z(N, r), \tag{47}$$

wenn links summiert wird über alle die Wertsysteme $q_1 q_2 \ldots$, für welche die Gesamtzahl der Spinwellen gleich r ist, also

$$q_1 + 2q_2 + 3q_3 + \cdots = \sum n q_n = r.$$

Anders gesagt, es ist zu summieren über alle „Partitiones" der Zahl r; q_n gibt an, wie oft der Summand n in der jeweiligen Partitio vorkommt.

Wir führen die Gesamt*zahl* der Spinkomplexe ein:

$$q = \sum_n q_n \tag{48}$$

und schreiben (44) um:

$$\begin{aligned} Q_n(N, q_1 q_2 \ldots) &= N - 2q - 2\sum_{p<n} (p-1)\, q_p - 2\sum_{p \geqq n} (n-1)\, q_p \\ &= Q_{n-1}(N - 2q, q_2\, q_3 \ldots). \end{aligned} \tag{49}$$

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929.

Speziell:

$$Q_1(N, q_1 q_2 \ldots) = N - 2q. \tag{49a}$$

Damit wird aus (45):

$$z(N, q_1 q_2 \ldots) = \binom{N-2q+q_1}{q_1} \cdot z(N-2q, q_2 q_3 \ldots). \tag{50}$$

Rechts steht (neben dem Binomialkoeffizienten) die Anzahl der möglichen Lösungen mit q_2 Einzelspinwellen, und allgemein q_n Komplexen von je $n-1$ Wellen für eine Kette von $N-2q$ Atomen. Diese Lösungen entsprechen offenbar einer Gesamtzahl von

$$r' = \sum_n q_n (n-1) = r - q \tag{50a}$$

Rechtsspins, angeordnet in

$$q' = \sum_{n=2}^{\infty} q_n = q - q_1 \tag{50b}$$

Wellenkomplexen. Wir führen nunmehr ein die Anzahl aller Lösungen, bei denen r Rechtsspins gerade in q Wellenkomplexen angeordnet sind, ohne Rücksicht darauf, wie viele Wellen die einzelnen Komplexe enthalten:

$$z(N, r, q) = \sum_{\substack{q_1+q_2+q_3+\cdots=q \\ q_1+2q_2+3q_3+\cdots=r}} z(N, q_1 q_2 \ldots). \tag{51}$$

Dann folgt aus (50), (50a), (50b) offenbar

$$z(N, r, q) = \sum_{q_1=0}^{q-1} \binom{N-2q+q_1}{q_1} z(N-2q, r-q, q-q_1) \tag{52}$$

und es ist

$$z(N, r) = \sum_{q=1}^{r} z(N, r, q). \tag{53}$$

Von hier ab behandeln wir das Problem durch vollständige Induktion. Wir machen den Ansatz

$$z(N, r, q) = \frac{N-2r+1}{N-r+1} \binom{N-r+1}{q} \binom{r-1}{q-1}. \tag{54}$$

Für $q = 1$ ist das sicher richtig: Wir haben dann einen einzigen Komplex von r Wellen, dessen Wellenzahl $N-2r+1$ Werte annehmen kann. Ebenso ist (54) richtig für $q = r$; dann ist $q_1 = r$ und $q_n = 0$ $(n > 1)$ zu setzen, und (45) geht in (54) über. Wir nehmen nun (54) als bewiesen für $N-2q$, $r-q$, $q-q_1$ an und haben nach (52):

$$z(N, r, q) = \sum_{q_1=0}^{q-1} \binom{N-2q+q_1}{q_1} \binom{N-r-q+1}{q-q_1} \binom{r-q-1}{q-q_1-1} \frac{N-2r+1}{N-r+1}.$$

Nun ist

$$\binom{N-2q+q_1}{q_1} = \sum_{s=0}^{q_1} \binom{r-1}{s}\binom{N-2q+q_1+1-r}{q_1-s},$$

$$z(N,r,q) = \sum_{q_1=0}^{q-1}\sum_{s=0}^{q_1} \frac{N-r-q+1!}{q-q_1!N-r-2q+q_1+1!}\,\frac{N-r-2q+q_1+1!}{q_1-s!N-r-2q+s+1!}\,\frac{N-2r+1}{N-r-q+1}$$
$$\binom{r-1}{s}\binom{r-q-1}{q-q_1-1},$$

$$= \frac{N-2r+1}{N-r-q+1}\sum_{s=0}^{q-1}\binom{r-1}{s}\binom{N-r-q+1}{q-s}\sum_{q_1=s}^{q-1}\binom{q-s}{q_1-s}\binom{r-q-1}{q-q_1-1}$$

$$= \frac{N-2r+1}{N-r-q+1}\sum_s \frac{r-1!}{s!r-s-1!}\,\frac{r-s-1!}{q-s-1!r-q!}\binom{N-r-q+1}{q-s}$$

$$= \frac{N-2r+1}{N-r-q+1}\binom{r-1}{q-1}\sum_s \binom{q-1}{s}\binom{N-r-q+1}{q-s}$$

$$= \frac{N-2r+1}{N-r-q+1}\binom{r-1}{q-1}\binom{N-r}{q}$$

und das ist identisch mit (54). Da (54) für $q=1$ und für $q=2$, $r=2$ — und trivialerweise auch für $q=2$, $r=1$ — gilt, kann seine Gültigkeit also zunächst für $q=2$, $r=3$ und 4 nachgewiesen werden, dann für $q=2$ und größere r, schließlich sukzessiv für $q=3$, 4 usw.

(54) in (53) eingesetzt gibt

$$z(N,r) = \frac{N-2r+1}{N-r+1}\sum_{q=1}^{r}\binom{N-r+1}{q}\binom{r-1}{r-q} = \frac{N-2r+1}{N-r+1}\binom{N}{r}$$

in Übereinstimmung mit der gesuchten Anzahl Lösungen (46). *Unsere Methode liefert also alle Lösungen des Problems.*

In einer folgenden Arbeit soll die Methode auf räumliche Gitter ausgedehnt und die physikalischen Konsequenzen bezüglich Kohäsion, Ferromagnetismus und Leitfähigkeit gezogen werden.

Herrn Prof. Fermi danke ich herzlich für die besonders zahlreichen und anregenden Diskussionen. Ebenso danke ich der Rockefeller Foundation für die Gewährung eines Stipendiums, das mir den Aufenthalt in Rom ermöglichte.

Rom, 13. Juni 1931.

Das Zustandekommen und die Beeinflussung der fallenden Charakteristik des Schwingkristalls.

Von **F. Seidl** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1931.)

Es werden die Theorien, welche zur Erklärung der Wirkungsweise des schwingenden und selbsttönenden Kristalls bisher aufgestellt worden sind, auf ihre Richtigkeit geprüft.

Die zur Erklärung der Wirkungsweise des schwingenden und selbsttönenden Kristalls aufgestellten Theorien kann man in drei Gruppen einteilen, von denen die erste nur die mechanische Bindung an der Kontaktstelle berücksichtigt[1]), die zweite, die an der Kontaktstelle befindliche Gasschicht allein für die Wirkungsweise als notwendig erscheinen läßt[2]) und schließlich die dritte Gruppe[3]), welche sowohl die mechanische Bindung zwischen Metallelektrode und Kristall als auch die an der Kontaktstelle befindliche Gasschicht für das Zustandekommen der Erscheinungen in Betracht zieht.

In die erste Gruppe ist die Erklärungsweise Lichteneckers einzureihen; sie gibt zwar keine Erklärung für das Zustandekommen einer negativen Charakteristik, umfaßt jedoch die akustische Wirkung. Letztere wird auf das zwischen in Berührung befindlichen guten Wärmeleitern, wie Metallen, herrschende hohe Temperaturgefälle zurückgeführt.

E. Habann stellt seine Theorie, die in die zweite Gruppe einzureihen ist, unter der Annahme auf, daß die Gasschicht allein wirksam ist. Ein Teil derselben hafte an der Kathode, habe die Dichte σ_1 und die Dicke δ_1. Der übrige Teil des Kontaktraumes sei von einer Gasschicht mit der Dichte σ_2 und der Dicke δ_2 erfüllt. Infolge von Wärmebewegung werden die Gasteilchen beider Schichten gegenseitig ausgetauscht und es kommt zu einem dynamischen Gleichgewicht, so daß

$$\sigma_1 = k_1 \cdot \sigma_2$$

wird.

Die gesamte Raumladung S des Kontaktraumes ist

$$S = \sigma_1 \cdot \delta_1 + \sigma_2 \cdot \delta_2$$

und sei unveränderlich.

---

[1]) K. Lichtenecker, ZS. f. techn. Phys. **8**, 161, 1927.
[2]) E. Habann, Ann. d. Phys. **9**, 1, 1931.
[3]) K. Sixtus, ZS. f. techn. Phys. **9**, 70, 1928.

Die ganzen Vorgänge an der Kontaktstelle werden auf die an derselben herrschende Feldstärke F_k zurückgeführt. Diese befördert die Elektronen aus der Kathode zur Anode und ebenso die an der Kathode befindlichen negativen Gasteilchen.

Für σ_1 wird folgende Beziehung erhalten:

$$\sigma_1 = \frac{k_3 S}{1 + k_4 F_k}.$$

Der durch die Kontaktstelle fließende Strom J hängt hauptsächlich vom Elektronenfluß ab und dieser von der Feldstärke F_k, so daß

$$J = f_1(F_k)$$

ist.

Nachdem die Elektronen mit verschiedenen Geschwindigkeiten aus der Kathode austreten, enthält die Funktion f_1 das Maxwellsche Verteilungsgesetz und

$$J = e^{f_2(F_k)}.$$

Es kann dann noch bei gegebener Feldstärke F_k und gegebenen Raumladungen σ_1 und σ_2 eine Beziehung zwischen V, das die am Kontaktraum befindliche Spannung bezeichnet, F_k und den Dichten σ_1 und σ_2, sowie zwischen den Schichtdicken aufgestellt werden, und zwar mit Hilfe der Poissonschen Gleichung (von Habann als Laplacesche Gleichung angegeben), unter der Voraussetzung, daß die Dichte innerhalb jeder Schicht überall denselben Wert hat.

Schließlich wird eine Gleichung für die gesamte am Kontakt liegende Spannung folgender Form erhalten:

$$V = V_1 + V_2.$$

V_1 bedeutet die Spannung ohne Raumladung, V_2 die durch die Raumladung hervorgebrachte Spannung.

$$V_2 = S\left[h_2 + \frac{h_3}{1 + h_4 \ln J}\right], \qquad h_{i=2,3,4}$$

sind Konstante.

Sie allein bewirkt den fallenden Teil der Charakteristik. Durch die letzte Gleichung wäre somit eine Beziehung zwischen Spannung und Strom gefunden.

Habann erhält gute Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment und kommt auch noch rechnerisch zu dem Ergebnis, daß die Schichtdicke δ_2 höchstens $^1/_{25}$ des Elektrodenabstandes beträgt.

Sixtus[1]) macht für seine Theorie folgende Annahmen: Die gesamte beim Stromdurchgang erzeugte Wärme wird in unmittelbarer Nähe der Kontaktstelle entwickelt und der Kontaktwiderstand habe einen negativen Temperaturkoeffizienten. Im stationären Zustand sei

$$J P = A T \quad \text{und} \quad A = 1/X.$$

J bedeutet die Stromstärke, P die Spannung am Kontakt und X den Wärmewiderstand der Kontaktumgebung.

Bezeichnet man mit R den Widerstand des Kontaktes bei der Temperatur T^0 C und mit R_0 den Widerstand bei 0^0 C und mit α den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, so ist

$$R = R_0 (1 - \alpha T).$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man als Ausdruck für die Charakteristik der Kontaktstelle:

$$P = \frac{1}{\frac{1}{J R_0} + \frac{\alpha}{A} J}.$$

Da der Spannungsabfall am Kristall bei der Aufnahme der Charakteristik mitgemessen wird, hat man noch $J R_k$ zu addieren. Lossew nimmt mit Rücksicht darauf, daß die Charakteristik des Kristallkontaktes jener eines Lichtbogens gleicht, das Zustandekommen eines kleinen Lichtbogens an der Kontaktstelle an.

Habann erklärt die Theorien Lossews und Sixtus' für nicht stichhaltig und begründet dies dadurch, daß bei Annahme eines Lichtbogens der Effekt im wesentlichen auf Stoßionisation der Luft beruht und dazu mindestens 15 bis 17 Volt notwendig wären. Die von Lossew[2]) wiedergegebenen Charakteristiken erreichen im Maximum eine Spannung von höchstens 12 Volt. Obwohl diese Spannung kleiner ist als die Ionisierungsspannung, konnte Lossew Lichterscheinungen beobachten und sie mikrophotographisch festhalten.

Bezüglich der Möglichkeit der Ausbildung von Temperaturschwankungen einer Frequenz von 10^6 Hertz in einer Gasschicht, die allseitig gut gekühlt ist, bestehen bisher keinerlei experimentelle Beweise für die Bejahung oder Verneinung. Ich vertrete mit Rücksicht auf die kleine Wärmekapazität der Gasstrecke und der günstigen Abkühlungsverhältnisse, die durch die Art der Anordnung gegeben sind, die Ansicht, daß es sehr wohl möglich

[1]) K. Sixtus, ZS. f. techn. Phys. **9**, 70, 1928.
[2]) O. W. Lossew, ZS. f. Fernmeldetechn. **2**, 132, 1925.

ist, Temperaturfrequenzen von der Größenordnung 10^6 zu erzielen und werde versuchen, durch analoge experimentelle Anordnungen nähere Aufschlüsse zu erhalten. Im Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus von Graetz, 3. Band 1923, wird bereits mitgeteilt, daß Lichtbogenschwingungen mit einer Frequenz von mehr als 10^6 Hertz erzeugt werden konnten und daß das Zustandekommen derselben thermisch erklärt werden kann.

Habann führt in seiner Arbeit, die in den Ann. d. Phys. **9**, Heft 1, 1931 erschienen ist, auf S. 5 an, daß ich in meiner Veröffentlichung in der Phys. ZS. **27**, 64, 816, 1926 die Beobachtung gemacht hätte, daß sich der Kontaktabstand mit der Stromstärke verändert und so der Kontakt zu einer akustischen Tonquelle wird. Demgegenüber muß ich bemerken, daß ich in den zitierten Arbeiten über eine Distanzänderung der Kontaktstelle überhaupt nichts erwähnt habe.

In meiner späteren Veröffentlichung in den Ann. d. Phys. **84**, 384, 1927 habe ich Versuche beschrieben, durch die gezeigt werden sollte, daß eine Distanzänderung der Elektroden an der Kontaktstelle nicht stattfindet und daher auch nicht als Ursache des Auftretens einer negativen Charakteristik angesehen werden kann. Durch die Konstruktion der von mir verwendeten Einstellungsvorrichtung war für die Metallelektrode eine Fortbewegung vor der Kontaktstelle und damit eine Distanzänderung ausgeschlossen. Dafür sprechen auch später erwähnte Druckversuche.

Vielmehr wurde durch Vakuumversuche angestrebt, zu zeigen, daß die Ursache der Ausbildung einer negativen Charakteristik in der Gasstrecke anzunehmen ist. Übereinstimmend mit den Untersuchungen von Habann[1]) und Sixtus[2]) habe auch ich eine Abnahme der Schwingungsfähigkeit mit niedrigerem Gasdruck festgestellt, was gleichbedeutend ist mit einer Verflachung der negativen Charakteristik[3]).

Habann hat Versuche gemacht, den Einfluß der Dichte des Mediums auf die negative Charakteristik dadurch zu studieren, daß er eine schwingungsfähige Kontaktstelle einmal in Luft und hierauf mit Benzol und Ricinusöl benetzt untersuchte. Dabei konnte er feststellen, daß entgegen den Erwartungen die Spannungen der Charakteristiken gegenüber jenen bei Luft bedeutend gesunken sind. In meiner Arbeit, welche in den Sitzungsberichten d. Wien. Akad. d. Wiss. Heft 9, 1926 erschienen ist, habe ich einschlägige Versuche bereits beschrieben. Eine für diese Versuche günstig gewählte An-

[1]) E. Habann, Ann. d. Phys. **9**, 1, 1931.
[2]) K. Sixtus, ZS. f. techn. Phys. **9**, 70, 1928.
[3]) F. Seidl, Wien. Ber. **135** [2a], 456, 1926.

ordnung wurde in ein Becherglas gestellt und dieses mit Paraffinöl so weit gefüllt, daß die Kontaktstelle überdeckt war. Es zeigte sich hierbei, daß der schwingungsfähige Zustand erhalten blieb. Dies habe ich damit begründet, daß an der Kontaktstelle durch das hinzufließende Paraffinöl nicht die gesamte anhaftende Luftmenge verdrängt wurde. Um diese Ansicht zu erhärten, wurde durch vorsichtige, geringfügige Erwärmung die Temperatur des Öles und der ganzen Anordnung um Weniges erhöht, um den Restbestand der noch vorhandenen Gasschicht an der Kontaktstelle zu beseitigen. Die Schwingfähigkeit der Anordnung war auch nach dem Abkühlen vernichtet und konnte erst wieder durch sorgfältiges Reinigen des Kristalls und der Gegenelektrode erzielt werden. Öftere Wiederholungen dieses Versuches ergaben immer wieder das gleiche Resultat. Nachdem Habann in seiner Arbeit sich über die Wegschaffung der Gasschicht nicht äußert, liegt die Vermutung nahe, daß die Erzielung der negativen Charakteristik bei Befeuchtung mit Benzol auf einen Gasrückstand zurückzuführen ist. Unter der Annahme, daß die Ursache der negativen Charakteristik in der Widerstandsänderung der Kontaktstelle liegt, und der Zwischenraum derselben vollkommen mit Öl bzw. Benzol ausgefüllt ist, ergibt sich ein Widerspruch zwischen den gemessenen Kurven und der Tatsache, daß im dichteren Medium bei gleicher Stromstärke eine höhere Spannung erforderlich ist.

Im Gegensatz dazu erklärt sich die niedriger liegende Ölcharakteristik gegenüber der Luftcharakteristik zwanglos durch den Restbestand einer Gasschicht.

Nach Sixtus[1]) ist die Spannung der Charakteristik gegeben durch die Formel:

$$P = \frac{1}{\frac{1}{J R_0} + \frac{\alpha}{A} \cdot J}.$$

Die Formel ergibt sich zunächst aus der von Sixtus aufgestellten Gleichung der Energiebilanz

$$J P = A T.$$

T ist hierbei die Temperatur an der Kontaktstelle. Die Formel gibt die Wärmeabfuhr für ein Temperaturgefälle von T Grad bis Null Grad an. Für jedes andere Temperaturgefälle ist obige Formel unvollständig. Nimmt man die Temperatur der Umgebung der Kontaktstelle mit T_2 und die

[1]) K. Sixtus, ZS. f. techn. Phys. 9, 70, 1928.

Temperatur des Kontaktes mit T_1 an, so ergibt sich für den Energieausgleich die Beziehung:

$$JP = A\,(T_1 - T_2).$$

Der Widerstand der Kontaktstelle hat wiederum die Größe

$$R = R_0\,(1 - \alpha T_1).$$

Ohne Berücksichtigung des Kristallwiderstandes führen diese beiden Gleichungen zu der Beziehung:

$$P = \frac{A}{J}\left[\frac{1}{\alpha}\left(1 - \frac{R}{R_0}\right) - T_2\right].$$

Aus dieser Beziehung ersieht man, daß nicht nur die Wärmeleitfähigkeit der Umgebung der Kontaktstelle, sondern auch die Temperatur der Umgebung der Kontaktstele von Einfluß auf die Spannungsgrößen und die Steilheit der Charakteristik ist. Ist eine negative Charakteristik vorhanden und erniedrigt man die Temperatur der Umgebung, so wird einerseits die Steilheit der negativen Charakteristik vergrößert und gleichzeitig werden die Spannungswerte für die einzelnen Stromwerte erhöht.

Habann bringt drei Charakteristikaufnahmen, und zwar für Luft, Benzol und Ricinusöl. In bezug auf die Höhenlage der Spannungswerte der einzelnen Kurven liegt die Benzolcharakteristik unter der Luftcharakteristik und über der Ricinusölcharakteristik. Nach der Annahme, die Sixtus und ich machten, müßte mit Rücksicht auf die Wärmeleitfähigkeit der Kontaktumgebung die Reihenfolge der drei Kurven folgende sein: Luftcharakteristik, Ricinusölcharakteristik und als tiefste die Benzolcharakteristik, nachdem Benzol die kleinste Wärmeleitfähigkeit besitzt. Es scheint zunächst, daß die Ölcharakteristik keinen negativen Ast enthält und somit das Temperaturgefälle keinen Einfluß auf die Ausbildung einer steileren negativen Charakteristik haben könnte. Berücksichtigt man aber, daß außer dem Kontaktwiderstand bei der Messung auch der Widerstand des Kristalls mitgemessen wird, so läßt sich für die von Habann aufgenommene Ölcharakteristik leicht zeigen, daß wohl in der Kontaktstelle eine negative Charakteristik vorhanden ist.

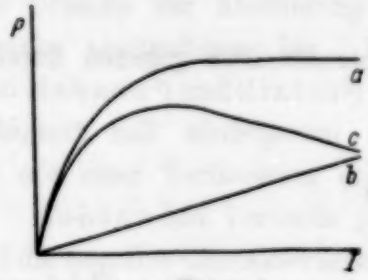


Fig. 1.

In Fig. 1 ist diese Ölcharakteristik durch die Kurve a wiedergegeben. Der Widerstand des Kristalls ist durch die Linie b angenommen. Das gesamte gemessene Spannungsgefälle P setzt sich aus dem Spannungsabfall im Kristall und dem an der Kontaktstelle zusammen. Subtrahiert man

daher das Spannungsgefälle des Kristalls von dem gesamten Spannungsgefälle, so ergibt sich als Restspannung die der Kontaktstelle. Die Kurve *c* stellt diese Restspannung dar. Die Widerstandslinie des Kristalls ist in der Fig. 1 willkürlich angenommen, doch ist es sicher anzunehmen, daß der Kristallwiderstand keinen unbedeutenden Anteil an dem Gesamtwiderstand hat. Nachdem die Kühlung der Kontaktstelle auch nur einen wesentlichen Einfluß auf diese und nicht auf den Kristall hat, so müßte größeres Temperaturgefälle eine Verschiebung der Kurve nach höheren Spannungswerten und gleichzeitige Vergrößerung der Steilheit der Ölcharakteristik bewirken.

Bei der Benzolcharakteristik ist zu berücksichtigen, daß die Wärmeleitfähigkeit der Umgebung des Kontaktes wohl kleiner ist als bei der Ölcharakteristik, daß aber durch die rasche Verdunstung des Benzols eine bedeutende Erhöhung des Temperaturgefälles zustande kommt, so daß thermisch die Lage der Benzolkurve verständlich wird.

Bei obigen Überlegungen ist immer angenommen, daß durch die an die Kontaktstelle gebrachte Flüssigkeit die gesamte dort befindliche Gasmenge nicht gänzlich verdrängt worden war. Es ist selbstverständlich, daß der Vergleich der Kurven nur ein qualitativer sein kann, nachdem doch sicher anzunehmen ist, daß für die von Habann veröffentlichten Charakteristiken für drei verschiedene Medien die wirksamen Gasstrecken nicht gleich gewesen sein werden.

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Formel, die das Temperaturgefälle berücksichtigt, geben die Versuche mit flüssiger Luft[1]). Durch die Kühlung mit flüssiger Luft ist eine wesentliche Steigerung der Schwingungsfähigkeit der Anordnung bewirkt worden. Dies erklärt sich zwanglos dadurch, daß durch das bedeutende Temperaturgefälle zwischen Gasstrecke und Umgebung die Steilheit der negativen Charakteristik wesentlich vergrößert wurde.

Die von Habann ausgeführten Versuche mit gesteigerter mechanischer Belastung der Elektrode führten zu dem Ergebnis, daß noch bei einer Belastung von 50 g bei einem Elektrodendurchmesser von 0,2 mm die Kontaktanordnung schwingungsfähig geblieben ist. Ähnliche Versuche wurden auch von mir[2]) und von O. Tope[3]) ausgeführt und bei weit höheren Belastungen von mehreren 100 g dasselbe Ergebnis erhalten. Ich verwendete für die Versuche eine dazu speziell konstruierte Einstellvorrichtung, die

[1]) F. Seidl, Ann. d. Phys. **84**, 384, 1927.
[2]) F. Seidl, Wien. Ber. **135** [2a], 454, 1926, Nr. 9.
[3]) O. Tope, Phys. ZS. **30**, 585, 1929.

einerseits ermöglicht, daß das Gesamtgewicht auf der Metallspitze allein ruhte und andererseits durch entsprechende Führungen bei Belastungsänderungen keine Verlagerung der Spitze eintreten konnte. Die Konstruktion der Einstellungsvorrichtung erläutert Fig. 2.

Habann gibt in seiner Arbeit nicht an, auf welche Weise diese großen mechanischen Drucke aufgenommen werden. Bei dem von ihm beschriebenen Versuch verwendete er eine Metallspitze von 0,2 mm Durchmesser bei einer Belastung von 50 g. Errechnet man den spezifischen Druck, der notwendig ist, um die Elektrode zu halten, so ergibt sich eine Pressung von $5/\pi \cdot 10^2$ kg/cm^2. Es ist wohl nicht vorstellbar, daß bei einer solchen Pressung die Widerstandsänderung der festen Auflage der Metallelektrode keinen Einfluß auf die Änderung der Charakteristik hat. In der ganzen Versuchsreihe, die Habann beschreibt, wird der feste Kontaktwiderstand niemals berücksichtigt und erst bei den Belastungsversuchen angedeutet, und zwar in dem Sinne, daß mit größer werdender Belastung die Tendenz besteht, Gasteilchen aus dem Kontaktraum zu entfernen, die jedoch durch das von den geladenen Gasteilchen wirksame Feld wieder in den Kontaktraum zurückgedrängt werden. Eine Entfernung der Gasteilchen gelingt durch Neutralisierung, durch Umpolen und nachherigen Stromstoß oder durch eine Funkenentladung ohne vorherige Neutralisierung der Gasteilchen. Hernach kam keine negative Charakteristik zustande. Sie bildete sich nach Ansicht Habanns erst dann wieder aus, wenn genügend Gas in die Kontaktstelle zurückdiffundiert ist. Für das Zurückdiffundieren war um so mehr Zeit notwendig, je größer die mechanische Belastung des Kontaktes war. Die Veränderungen, welche an der Kontaktstelle durch Änderung der mechanischen Belastung der Metallelektrode hervorgerufen werden, lassen sich zwanglos auch folgendermaßen erklären[1]): Faßt man den an der Kontaktstelle herrschenden Widerstand als Gesamtwiderstand zweier Parallelwiderstände auf, von denen der eine den Widerstand einer Gasstrecke und der andere den Widerstand der festen Auflage vorstellt, dann wird durch Veränderung der Belastung bei gleich-

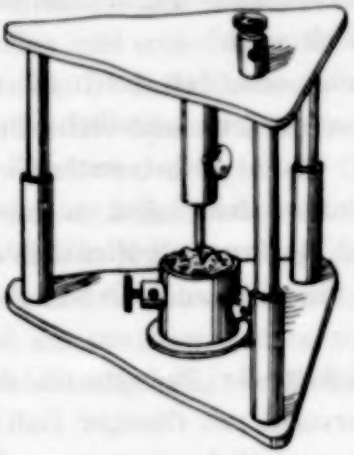


Fig. 2.

[1]) F. Seidl, Wien. Ber. **135** [2a], 453, 1926, Nr. 9.

gehaltener Stromstärke die für die Gasstrecke zur Verfügung stehende Spannung kleiner werden. Dies stimmt auch überein mit den Aufnahmen, die den Zusammenhang zwischen Änderung der Frequenz als Funktion der mechanischen Belastung darstellen[1]). Die Annahme einer Kombination von zwei Parallelwiderständen, welche in die Gruppe 3 der bisher aufgestellten Theorien für das Zustandekommen der negativen Charakteristik einzureihen ist, findet wohl schon ihre Begründung darin, daß diese hohen Kontaktdrucke [$5/\pi\, 10^2$ kg/cm^2 und mehr[1])] durch eine freie Gasschicht nicht aufgenommen werden können und daß daher eine feste Abstützung der Elektrode vorhanden sein muß. Die Beseitigung der Gasschicht läßt sich wohl auch auf eine einfache Weise thermisch vorstellen. Bei dem von Habann verwendeten starken Stromstoß ist wohl zu erwarten, daß eine starke Erwärmung der Gasschicht eintritt und daß der dadurch entstehende Überdruck die kleine Gasmenge aus dem Kontaktraum heraustreibt. Daß eine Zeit vergehen muß, bis die herausgetriebene Gasmenge ersetzt ist, ist wohl verständlich, hängt aber in keiner Weise mit der Art der Beseitigung des Gases aus dem Kontaktraum zusammen.

Habann prüft den Einfluß der Dichte des Mediums bei Luftdrucken von 754 und 12 mm Hg, und findet, daß die Charakteristik für beide Drucke wohl negativen Verlauf zeigt, erstere jedoch in einem höheren Spannungsbereich liegt als letztere. Wird die negative Charakteristik durch eine Raumladung bedingt, so müßte bei niederen Drucken zufolge der Verkleinerung der Raumladung die Spannung höher liegen, als bei größeren Drucken, und zwar gleichgültig, ob diese Raumladung positiv oder negativ ist.

Die Lage dieser beiden Kurven ist für die Annahme geradezu zwingend, daß das Zustandekommen der negativen Charakteristik durch Widerstandsänderung bedingt ist. Bei dem von Habann verwendeten Vakuum ist der Widerstand kleiner als bei Atmosphärendruck; daher liegt die gesamte Kurve in einem niedrigeren Spannungsbereich. Andererseits zeigt die Kurve bei Atmosphärendruck einen steileren Abfall als bei vorigen Druckverhältnissen. Dies bestätigt abermals die Annahme, daß der Verlauf der Kurve durch die Widerstandsänderung bedingt ist, welche durch die besseren Abkühlungsverhältnisse hervorgerufen wird.

In meiner Arbeit (Ann. d. Phys. **84**, 1927) habe ich einen Versuch beschrieben, um die Abhängigkeit des Effektes von der Temperatur zu studieren.

Eine sehr stabile Einstellvorrichtung wurde in einen kleinen Rezipienten eingebaut, an welchem eine Luftfalle angeschmolzen war. Bei

[1]) F. Seidl, Wien. Ber. **135** [2a], 454, 1926, Nr. 9.

Kühlung mit flüssiger Luft blieb nicht nur die Schwingung aufrecht, sondern es trat eine wesentliche Steigerung in der Intensität sowohl der elektrischen als auch der akustischen Schwingungen ein. Dieser Versuch kann abermals als eine Bestätigung dafür angesehen werden, daß Widerstandsänderungen in der Gasschicht die Ursache der negativen Charakteristik bilden.

Durch die Abkühlung mit flüssiger Luft wird das Temperaturgefälle zwischen der Gasstrecke und der Umgebung wesentlich erhöht und hierdurch die periodisch erfolgende Wärmeabfuhr verstärkt, was ein Steilerwerden der Charakteristik zur Folge hat. Überdies werden die Abkühlungsverhältnisse noch durch die Vergrößerung der Dichte wesentlich günstiger gestaltet. Das Resultat dieses Versuches ist in guter Übereinstimmung mit den von Habann gefundenen Kurven bei verschiedenen Luftdruckverhältnissen.

Betreffend den Einfluß der Polung auf die Ausbildung der fallenden Charakteristik findet Habann wesentliche Unterschiede. Wird die Metallelektrode zunächst positiv gepolt und der Strom vergrößert und dann wieder verkleinert, so bildet sich eine Charakteristik aus, die bei beliebig oftmaligem Variieren des Stromes immer einen steigenden Charakter hat. Wird nunmehr die Metallelektrode negativ gepolt und vergrößert man den Strom, so wird zunächst wiederum eine Kurve mit steigendem Charakter durchlaufen. Verkleinert man aber bei der jetzigen Polung den Strom, so tritt eine Spannungssteigerung ein und die Kurve besitzt den ausgesprochenen fallenden Charakter. Bei Stromvariationen wird nun immer diese fallende Charakteristik durchlaufen. Ändert man abermals die Polarität so, daß die Elektrode wiederum positiv gepolt ist, und steigert man den Strom, so wird zunächst eine fallende Charakteristik durchlaufen, die der vorigen entspricht. Verringert man den Strom bei dieser Polung, so gelangt man aber wiederum auf die Charakteristik mit steigendem Charakter, wie sie zu Beginn des Versuchs gefunden wurde. Bei beibehaltener Polung wird ständig diese Kurve durchlaufen.

Habann bringt diese Erscheinung in Zusammenhang mit dem Entstehen einer Raumladung und empfiehlt auch, am Umkehrpunkt einige Zeit zu verharren, um die Ausbildung der nötigen Raumladung zu ermöglichen. In meiner Veröffentlichung in der Phys. ZS. Jahrg. 27, 1926 habe ich die Aufnahme einer Charakteristik wiedergegeben. Sie wurde auf folgende Weise aufgenommen. Es wurde bei einer Polung eine Stromstärke eingestellt, wodurch sich der erste Punkt im ersten Quadranten ergab. Bei Beibehaltung des gleichen Vorwiderstandes wurde nunmehr

umgepolt und hierdurch der erste Punkt der Charakteristik im dritten Quadranten gefunden. Nach abermaliger Umpolung wurde der Vorwiderstand verkleinert, wodurch sich der zweite Punkt im ersten Quadranten ergab. In dieser Reihenfolge wurden alle Punkte der Charakteristik mit positiver und negativer Polung aufgenommen. Sowohl bei positiver als auch bei negativer Polung haben die Kurven einen Ast fallender Charakteristik. Die Kurven unterscheiden sich wesentlich von den von Habann bei der Umpolung gefundenen Kurven und zeigen eine Übereinstimmung mit den von Sixtus gefundenen[1]). Sie zeigen auch vollständig übereinstimmenden Charakter mit den Lichtbogencharakteristiken. Ganz übereinstimmend wie beim Lichtbogen läßt sich auch die von mir aufgenommene Kurve thermisch erklären.

Die Ansicht Habanns, daß die akustische Wirkung beim selbsttönenden Kristall durch rhythmische Änderung der Kontaktdistanz bewirkt wird, ist nicht zutreffend, da einerseits die von mir verwendeten Einstellungsvorrichtungen eine solche nicht zuließen und andererseits spezielle Versuche vorliegen[2]), um den Nachweis zu erbringen, daß die Schallerzeugung durch die Gasstrecke hervorgerufen wird. Durch eine Raumladung erscheint eine akustische Wirkung nicht aufgeklärt.

Zusammenfassung. Es werden die bisher aufgestellten Theorien über das Zustandekommen der negativen Charakteristik bei Schwingkristallen einander gegenübergestellt. Die von Sixtus angegebene Formel zur thermischen Erklärung wird dadurch erweitert, daß das Temperaturgefälle als wesentlicher Faktor für die Erscheinung in Berücksichtigung gezogen wird.

Wien, 1. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) K. Sixtus, ZS. f. techn. Phys. **9**, 70, 1928.
[2]) F. Seidl, Ann. d. Phys. **84**, 384, 1927.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Der Astonsche Dunkelraum.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1931.)

Es wird die Dicke des Astonschen Dunkelraums in Abhängigkeit vom Gasdruck für He durch photographische Aufnahmen, für die übrigen Gase Ne, Ar, H_2, N_2 und O_2 durch unmittelbare Beobachtung untersucht. In allen Fällen (mit Ausnahme von O_2, wo der Astonsche Dunkelraum so schlecht ausgebildet ist, daß sichere Schlüsse nicht gezogen werden können) ergab sich Proportionalität zwischen der Dunkelraumdicke und $1/p$. Der Astonsche Dunkelraum befolgt also die Ähnlichkeitsgesetze ebenso wie die übrigen kathodischen Teile der Glimmentladung. — Der Wert der Messung der Dicke des Astonschen Dunkelraumes liegt darin, daß sie zusammen mit der Anregungsspannung des betreffenden Gases die Feldstärke unmittelbar vor der Kathode bei geringem Kathodenfall in der Nähe des normalen ergibt. So konnte bei He aus den Beobachtungen abgeleitet werden, daß der von Brose in Wasserstoff bei hohen Feldstärken von mehreren tausend Volt gemessene Feldstärkenverlauf im Hittorfschen Dunkelraum, wonach die Feldstärke nach Erreichen eines Maximums nach der Kathode hin wieder abnimmt, auch bei He und geringem Kathodenfall besteht. Auch bei den übrigen Gasen scheint das Gleiche zu gelten.

Die Veröffentlichung, in der Aston[1]) die Entdeckung des nach ihm benannten Dunkelraumes in H_2 und He mitteilt, ist seltsam unvollständig. Nachdem er angegeben hat, daß Vorversuche gezeigt hätten, daß der neue Dunkelraum praktisch vom Druck unabhängig ist, beweist er alsbald aus einer von ihm angegebenen Theorie des Hittorfschen Dunkelraumes, daß das so sein müsse. Irgendein Beleg für diese Behauptung ist aber nicht vorhanden. Es wird eine Tabelle für Wasserstoff und eine zweite für He angegeben, in der die Spannungen an der Entladungsstrecke und die Dicken der beiden Dunkelräume angegeben sind. Jegliche Angabe über den Gasdruck aber fehlt. Es wird lediglich an anderer Stelle angegeben, daß bei Wasserstoff der Druckbereich der Versuche 0,1 bis 1,0 mm, bei He 0,4 bis 3 mm betragen habe.

In einer zweiten Veröffentlichung[2]) wird mitgeteilt, daß der neue Dunkelraum in allen Edelgasen gefunden wurde, in Ar und Kr nicht sehr deutlich, in den übrigen Gasen höchst auffallend. Doch seien die Versuchs-

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 45, 1908.
[2]) F. W. Aston u. H. E. Watson, ebenda **86**, 168, 1912.

bedingungen für eine genaue Messung der Dunkelraumdicke nicht geeignet gewesen.

Endlich liegt eine Veröffentlichung von Kossel[1]) vor. In dieser sehr wichtigen Arbeit wird erstens gezeigt, daß bei der Glimmentladung die Elektronen die Kathode mit sehr geringen Geschwindigkeiten von Bruchteilen eines Volts verlassen und daß zweitens das Leuchten des roten Saumes des Astonschen Dunkelraumes bei 20,5 Volt einsetzt und bei $20{,}8 \pm 0{,}5$ Volt seinen Hauptintensitätsanstieg hat, während sich bei Wasserstoff 12 bis 15 Volt ergeben.

Daraus ergibt sich die plausible Erklärung für den Astonschen Dunkelraum: Die von der Kathode mit zu vernachlässigenden Geschwindigkeiten ausgehenden Elektronen vermögen das Gas vor der Kathode erst dann zum Leuchten anzuregen, wenn sie die Anregungsenergie erreicht haben. Die Strecke, die sie dazu durchlaufen müssen, ist der Astonsche Dunkelraum. Zu der Untersuchung von Aston bemerkt Kossel: „Astons Versuche zeigen innere Widersprüche, deren Aufklärung eine interessante Aufgabe bilden würde". Er selbst stellt keine Versuche über die Abhängigkeit der Dunkelraumdicke vom Gasdruck an.

Zu den Astonschen Versuchen ist zu bemerken, daß die Druckunabhängigkeit des Astonschen Dunkelraumes nach allem, was sonst über die Glimmentfadung bekannt geworden ist, höchst unwahrscheinlich ist. Würde sie doch zur Folge haben, daß bei höheren Drucken der Astonsche Dunkelraum dicker würde als der gesamte Hittorfsche. Leider ist diese Behauptung ohne Nachprüfung in die Lehr- und Handbücher übergegangen.

Es sei hier vorweggenommen, daß sie völlig unzutreffend ist. Bei gegebenem Kathodenfall ist der Astonsche Dunkelraum genau so gut $1/p$ proportional wie der Hittorfsche und die übrigen kathodischen Entladungsteile der Glimmentladung. Der kleinste in der vorliegenden Arbeit in He bei 300 Volt ausgemessene Astonsche Dunkelraum war 0,056 mm, der größte 6,66 mm dick.

Da beim Astonschen Dunkelraum sowohl die Dicke als auch die an ihm liegende Spannung, nämlich die Anregungsspannung von 20,8 Volt, bekannt sind, ergibt sich damit die Feldstärke unmittelbar vor der Kathode bei geringem, in der Nähe des normalen liegenden Kathodenfall. Die Ermittlung dieser Größe, die für die Theorie der Glimmentladung sehr wichtig ist und sich auf keine andere Weise genau messen läßt, war die Ursache der folgenden Untersuchung.

[1]) W. Kossel, Jahrb. d. Radioakt. **18**, 326, 1921.

1. Versuche mit Helium an einer Kathode aus Elektronmetall (Mg-Al-*Legierung*). Um eine objektive Ablesung der Astonschen Dunkelräume zu ermöglichen, wurden sie bei He grundsätzlich photographiert. Die größte Schwierigkeit war dabei, den photographischen Apperat so einzustellen, daß seine optische Achse haarscharf dem Dunkelraum parallel war. Es gelang dieses jedoch so gut, daß noch der oben erwähnte Dunkelraum von 0,056 mm scharf und in gleichmäßiger Dicke auf der Platte erschien. Zur Ausmessung wurden die erhaltenen photographischen Negative mit der Projektionseinrichtung des großen Hörsaales in 32facher

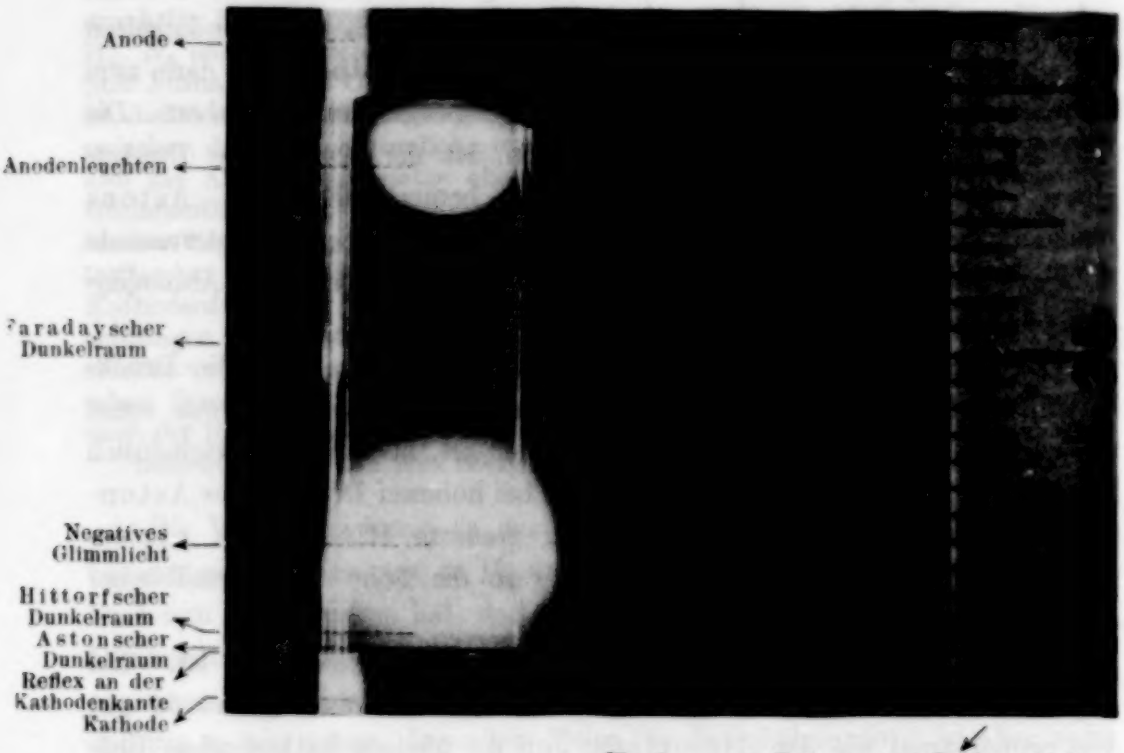


Fig. 1. cm-Teilung eines Rechenschiebers

Linearvergrößerung auf den Projektionsschirm des Hörsaales entworfen. Zwei Versuchsreihen wurden durchgeführt. Die eine mit einer Kathode von 10 mm Durchmesser in einem sie eng umschließenden Glasrohr für He-Drucke von 2,45 bis 10,15 mm Hg. Hierbei wurde im Größenverhältnis 1 : 1 photographiert. Fig. 1 ist eine Vergrößerung eines auf diese Weise aufgenommenen Dunkelraumes. Zur sicheren Ausmessung der Platte wurde die Millimeterskale eines Rechenschiebers neben der Anordnung photographiert.

Die zweite Versuchsreihe wurde mit einer Kathode von 400 mm Durchmesser in einem sehr großen Rezipienten von 56 Liter Inhalt bei Drucken

von 0,098 bis 0,475 mm aufgenommen. Um die Tiefenwirkung der großen Kathode gering zu halten, war der photographische Apparat bei diesen Aufnahmen annähernd 3 m vom Rezipienten entfernt. Das Größenverhältnis der Aufnahme war 1 : 0,063. Fig. 2 zeigt eine derartige Aufnahme. Sie ist absichtlich vorbelichtet, um die Kathode besser erkennen zu lassen. Diese war in diesem Falle eine Scheibe von 10 mm Dicke. Die

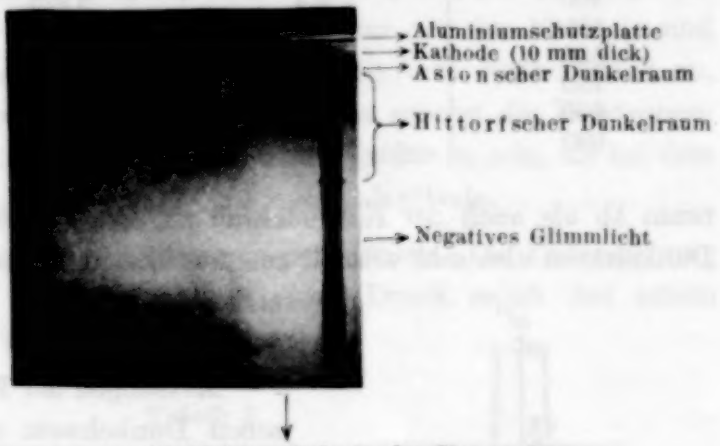


Fig. 2.

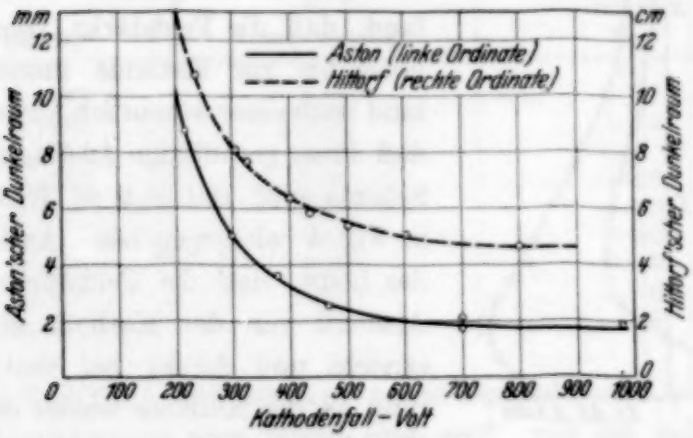


Fig. 3. $p = 0{,}098$ mm Hg.

Verwendung einer Elektronmetallkathode hat u. a. den Vorteil, daß das Mg das Gas bei der Entladung durch Getterwirkung rein erhält.

a) *Die Abhängigkeit des Dunkelraumes vom Kathodenfall bei konstantem Druck.* Fig. 3 enthält die bei einem Druck von 0,098 mm gemessenen Dicken sowohl des Astonschen als auch des Hittorfschen Dunkelraumes in Abhängigkeit vom Kathodenfall. Der Astonsche Dunkelraum nimmt mit zunehmendem Kathodenfall anfangs sehr schnell, später langsamer ab. Das ist erklärlich. Denn anfangs nimmt sowohl der Hittorfsche Dunkel-

Tabelle 1. Großer Rezipient $p = 0{,}098$ mm.

Kathodenfall Volt	Hittorf cm	Aston cm	E_m = mittlere Feldstärke im Aston in % der mittleren Feldstärke im Hittorf
200	13	1,02	132,4
250	9,9	0,68	121,0
300	8,2	0,51	111,4
400	6,4	0,325	102,4
500	5,5	0,240	94,4
600	5,0	0,205	84,4
700	4,8	0,187	76,0
800	4,65	0,178	68,6
900	4,60	0,175	60,8

raum ab als auch der Kathodenfall zu, die Feldstärke im Hittorfschen Dunkelraum also sehr schnell zu. Aus diesen Kurven sind die in der vorstehenden Tabelle 1 zusammengestellten Werte entnommen.

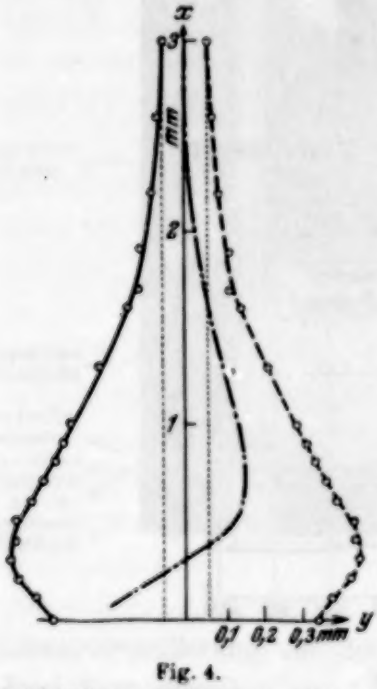


Fig. 4.
Feldstärkenverlauf im negativen Glimmlicht nach Brose.
(Fig. 9 von E. Brose, Stärke des elektrischen Feldes usw. Ann. d. Phys. 58, 731, 1919.)

Messungen der Feldstärke im Hittorfschen Dunkelraum sind von Aston[1]) für H_2 und O_2 an Al, von Brose[2]) für Wasserstoff an Al ausgeführt worden. Aston fand, daß die Feldstärke vom Glimmlicht linear bis zur Kathode ansteigt. Brose fand nach einer wesentlich feineren Methode, daß dieser geradlinige Anstieg nur ein rohes Schema gibt und daß in Wirklichkeit der in Fig. 4 wiedergegebene Anstieg vorliegt, das heißt, daß die Feldstärke in einigem Abstand von der Kathode ein Maximum erreicht und darauf bei weiterer Annähe rung an die Kathode wieder abnimmt. Als Ursache ist die Schwächung der positiven Raumladung durch die aus der Kathode mit geringer Geschwindigkeit austretenden und erst im Felde beschleunigten Elektronen anzusehen. Der Nachteil der Methode von Brose ist, daß sie nur bei hohen Kathodenfällen von der Größenordnung 3000 Volt durchführbar ist. Aber auch in der Nähe des negativen Glimm-

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 526, 1911.
[2]) W. Brose, Ann. d. Phys. **58**, 731, 1919.

lichtes ergeben sich schwerverständliche große Abweichungen zwischen den Ergebnissen von Aston und Brose. Die vorstehende Tabelle 1 zeigt, daß bei He an einer Mg-Kathode die Feldstärke erstens mit steigendem Kathodenfall immer weiter verkleinert wird und zweitens wesentlich niedriger liegt als bei den Versuchen von Brose. Beides erscheint plausibel. Wie der eine[1]) von uns bereits früher gezeigt hat, löst ein auf die Kathode aufprallendes Ion um so mehr Elektronen ab, je höher der Kathodenfall ist. Die relative Zahl der Elektronen unmittelbar vor der Kathode und damit ihre Raumladungswirkung nimmt also mit dem Kathodenfall zu, wie die letzte Spalte der Tabelle 1 ergibt. Ferner scheint die Elektronenausbeute an einer Mg-Kathode in He wesentlich größer zu sein, als bei dem von Brose verwandten Wasserstoff an einer Al-Kathode.

b) Die Abhängigkeit des Dunkelraumes vom Druck. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Dunkelraumdicke vom Druck ergab bei einem Kathodenfall von 200 Volt folgende Werte:

Tabelle 2.

p mm Hg	Astonscher Dunkelraum	
	$p \cdot d$ cm · mm Hg	Abweichung vom Mittel %
0,0977	1,01	+ 17
0,1281	0,97	+ 13
0,2027	0,87	+ 1
0,4752	1,09	+ 27
2,450	0,69	— 20
3,448	0,69	— 20
5,382	0,73	— 15
7,171	0,81	— 6
10,15	0,81	— 6

Aus Tabelle 2 folgt, daß der Astonsche Dunkelraum $1/p$ proportional ist. Die Abweichungen vom Mittel sind groß, weil die Schwierigkeiten der photographischen Aufnahme und ihrer Ausmessung bei den zum Teil so sehr geringen Dunkelraumdicken groß waren. Da aber der Gasdruck im Verhältnis von mehr als 1 : 100 variiert wurde, besteht an der Proportionalität trotz der großen Einzelfehler wohl kein Zweifel.

Hiermit gelten die für die übrigen kathodischen Entladungsteile bei Vermeidung von Temperaturstörungen und Randwirkungen gültigen Ähnlichkeitsgesetze auch für den Astonschen Dunkelraum, der damit

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **62**, 600, 1930.

zu einem ganz normalen, theoretisch wohl begründeten Zubehörteil der Glimmentladung wird.

II. Die übrigen Gase. Da die Ausmessung der Astonschen Dunkelräume in den übrigen Gasen nach der bei He angewandten photographischen Methode mühsame photographische Vorarbeiten, viel Zeit und viel Plattenmaterial erfordert hätte, wurde darauf verzichtet und statt dessen eine möglichst sorgfältige Schätzung der Dunkelraumdicken durch drei voneinander unabhängige Beobachter durchgeführt, deren Ergebnisse

Tabelle 3.

p mm Hg	d_{Aston} cm	d_{Hittorf} cm	$p \cdot d_{\text{Aston}}$ cm · mm Hg	$p \cdot d_{\text{Hittorf}}$ cm · mm Hg
		Neon. Kathodenfall 250 Volt.		
0,165	0,20	7,2	0,0330	1,19
0,212	0,15	5,6	318	1,19
0,428	0,068	2,23	292	0,96
0,781	0,042	1,28	328	1,00
		Mittel:	0,0317	1,09
		Argon. Kathodenfall 300 Volt.		
0,0694	0,110	3,55	0,00765	0,236
0,090	0,090	2,70	810	243
0,110	0,075	2,15	825	237
0,160	0,045	1,36	720	218
		Mittel:	0,0078	0,236
		Wasserstoff. Kathodenfall 300 Volt.		
0,0582	0,37	7,00	0,0215	0,407
0,0932	0,25	4,75	233	443
0,138	0,128	3,25	17[illegible]	445
0,192	0,100	2,60	192	500
0,232	0,080	1,96	186	455
0,245	0,080	1,58	196	390
		Mittel:	0,0200	0,440
		Stickstoff. Kathodenfall 250 Volt.		
0,078	0,175	4,10	0,0136	0,320
0,1053	0,140	3,40	147	358
0,125	0,120	1,99	150	250
		Mittel:	0,0144	0,309
		Sauerstoff. Kathodenfall 350 Volt.		
		Astonscher Dunkelraum nur sehr schwer zu beobachten.		
0,163	(0,11)	1,16	(0,0179)	0,189
0,299	(0,10)	0,75	(299)	0,224
0,320	(0,40)	0,48	(128)	0,192
		Mittel:	0,0202	0,202

gemittelt wurden. Als Vergleich diente die Dicke der Kathodenbleche von 1 bis 2 mm. Denn es wurden zu diesen Versuchen nicht nur die Elektronenkathode, sondern auch Elektroden aus Al, Zn, Cu, Fe benutzt. Die Hittorfschen Dunkelräume wurden mit dem Kathetometer gemessen. Bezüglich der verschiedenen Kathodenmaterialien sei nur erwähnt, daß im Mittel aus sieben Versuchsreihen, wenn die Dicke des Astonschen Dunkelraumes an der Elektronmetallkathode gleich 1 gesetzt wurde, sich ergaben für

Al	0,88
Cu	1,10
Zn	1,02
Fe	1,35

Nur bei Eisen liegt also ein wesentlicher Unterschied vor.

Die Gefahr bei subjektiven Schätzungen ist, daß man dabei unbewußt durch eine Theorie geführt wird. Deshalb sei ausdrücklich bemerkt, daß die Schätzungen der Dunkelraumdicken zu einer Zeit ausgeführt wurden, als noch im Bann der Astonschen Veröffentlichung angenommen wurde, daß der Dunkelraum, wenn auch nicht vollständig konstant, so doch nur wenig mit dem Druck veränderlich sei. Trotzdem belegen diese Schätzungen ausnahmslos die Proportionalität zwischen d und $1/p$, wie die Tabelle 3 zeigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für die Überlassung von Apparaten, durch die diese Untersuchung möglich wurde, auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Eine neue Erscheinung im Dunkelraum der Glimmentladung.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1931.)

Es wird eine helleuchtende, scharf abgegrenzte, grüne Zone beschrieben, die bei einer Glimmentladung an einer Mg-haltigen Kathode bei Spannungen oberhalb von 600 Volt auftritt und so dünn ist, daß sie nur etwa $^1/_8$ der Dicke des Astonschen Dunkelraumes einnimmt.

Bei der Untersuchung des Astonschen Dunkelraumes in Helium stießen wir auf eine neue Erscheinung, die im folgenden kurz beschrieben werden soll. Die Erklärung des Astonschen Dunkelraumes ist, daß er völlig dunkel ist, weil die von der Kathode mit sehr geringen Geschwindigkeiten ausgehenden Elektronen eine bestimmte Strecke durchlaufen haben müssen, ehe sie die zur Anregung nötige Energie erlangen. Infolgedessen ist die Voraussetzung der Beobachtbarkeit des Astonschen Dunkelraumes, daß die auf die Kathode zufliegenden positiven Ionen nicht die zur Anregung nötige Geschwindigkeit erreichen, da sie sonst auch im Astonschen Dunkelraum anregen und ihn damit verwischen würden. Infolgedessen beginnt der Astonsche Dunkelraum in He bei etwa 1000 Volt aufzuhellen und ist bei 2000 Volt nicht mehr wahrzunehmen. Gleichzeitig tritt aber bei Verwendung einer Mg-haltigen Kathode eine neue Erscheinung innerhalb des Astonschen Dunkelraumes auf, die durch Fig. 1 schematisch dargestellt wird.

An die Kathode grenzt eine äußerst dünne dunkle Zone. Auf diese folgt eine grüne, sehr helle und sehr schmale, nach beiden Seiten scharf abgegrenzte Leuchtzone, dann der Rest des Astonschen Dunkelraumes und endlich der Hittorfsche. Die Zone emittiert ausschließlich das Licht des grünen Mg-Tripletts 5172. Sie ist so dünn, daß selbst bei Verwendung sehr geringer Gasdrucke bis hinab zu 0,0068 mm Hg mit einer Kathode von 400 mm Durchmesser ihre photographische Aufnahme nicht gelang. Es wurde deshalb sowohl ihr innerer, als auch ihr äußerer Abstand von der Kathode bei 600, 1000 und 2000 Volt bei einer Anzahl verschiedener

Gasdrucke von drei Beobachtern unabhängig voneinander geschätzt und die erhaltenen Werte gemittelt.

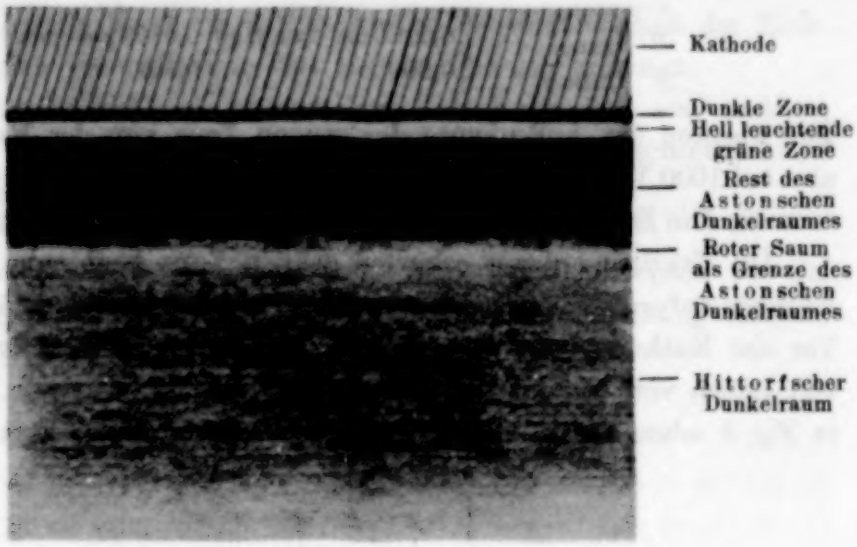


Fig. 1.

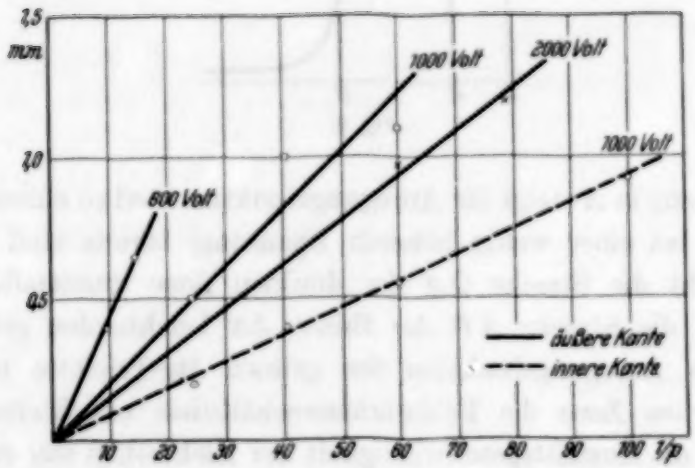


Fig. 2.
Abhängigkeit der inneren und äußeren Kante der grünen Zone vom Gasdruck.

Fig. 2 enthält die Ergebnisse als Funktion von $1/p$. Sie zeigt, daß die Abstände $1/p$ proportional sind. Und zwar gilt für die innere Kante bei 1000 Volt

$$p \cdot d_i = 0{,}00091 \text{ cm} \cdot \text{mm Hg},$$

für die äußere Kante $p \cdot d_a$ in cm · mm Hg

600	1000	2000 Volt
0,0045	0,0021	0,0016 cm

Für den Astonschen und den Hittorfschen Dunkelraum ergab sich

	600 Volt	1000 Volt
$p \cdot d_{\text{Aston}}$ . .	0,0200 cm · mm Hg	0,0168 cm · mm Hg
$p \cdot d_{\text{Hittorf}}$ . .	0,500	0,351

Der Abstand der Außenkante der grünen Zone von der Kathode beträgt also bei 1000 Volt weniger als $^1/_8$ von der Dicke des Astonschen Dunkelraumes. Die Erscheinung tritt in gleicher Weise in den übrigen Gasen auf.

Die Erklärung dieser scharfen grünen Zone liegt nahe: die auf die Kathode aufprallenden positiven Ionen rufen Kathodenzerstäubung hervor. Vor der Kathode befindet sich also Mg-Dampf. Die Anregungsfunktion von Linien von der Art des grünen Mg-Tripletts hat nach Larché[1]) den in Fig. 3 schematisch wiedergegebenen Verlauf. Beim Erreichen der An-

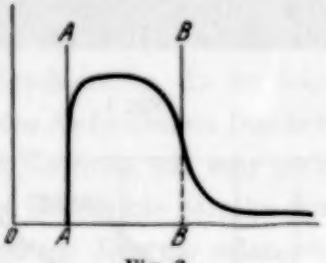


Fig. 3.

regungsspannung in A steigt die Anregungsfunktion steil zu einem Maximum an und fällt bei einer wenig höheren Spannung bereits steil wieder ab. Also entspricht die Strecke OA der dunklen Zone unmittelbar vor der Kathode und die Strecke AB der Breite der leuchtenden grünen Zone.

Wäre die Anregungsfunktion des grünen Mg-Tripletts bekannt, so würde die grüne Zone die Feldstärkenverhältnisse unmittelbar vor der Kathode und die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen aus der Kathode gerade bei hohen Feldstärken, bei denen der Astonsche Dunkelraum versagt, zu ermitteln gestatten. Leider ist diese Anregungsfunktion aber noch nicht gemessen. Das ist der Grund, weshalb wir von einer gründlichen Untersuchung der Erscheinungen vorläufig Abstand genommen haben. Wir möchten jedoch die zuständigen Herren Fachgenossen um eine Messung dieser Anregungsfunktion bitten.

Aus den für den Astonschen Dunkelraum und die grüne Zone im vorstehenden angegebenen Daten würde, wenn die Austrittsgeschwindig-

[1]) K. Larché, Phys. ZS. **4**, 180, 1931.

keit der Elektronen zu Null angenommen wird, eine Anregungsspannung des grünen Tripletts von etwa 1,2 Volt und ein Abfall der Anregungsfunktion bei B bei etwa 2,5 Volt folgen. Diese Zahlen sind offenbar zu niedrig. Aber bereits bei 1 bis 2 Volt Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen würde man vermutlich in das richtige Bereich kommen.

Es erscheint reizvoll zu untersuchen, ob Kathoden aus anderen Materialien wie Zn oder Cd ähnliche scharfe, durch die Anregungsfunktion bestimmter Spektrallinien hervorgerufene Zonen ergeben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für die Überlassung von Apparaten, durch die diese Untersuchung möglich wurde, auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds.

Von **E. Fermi** in Rom.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1931.)

Das Ramanspektrum des CO_2 wird theoretisch erklärt; es wird gezeigt, daß das Auftreten von zwei Ramanlinien, wo man nach dem Modell des CO_2-Moleküls nur eine erwarten würde, auf eine zufällige quasi Entartung von zwei Schwingungsniveaus zurückgeführt werden kann.

Das Ramanspektrum des gasförmigen CO_2 besteht[1]) aus zwei ziemlich starken Ramanlinien mit Frequenzen von 1285 und 1388 Wellenzahlen; in der Nähe von diesen beiden Linien werden noch zwei andere sehr schwache Trabanten beobachtet. Zweck dieser Arbeit ist, dies Spektrum aus dem Modell des CO_2-Moleküls abzuleiten.

1. Beim CO_2 liegen bekanntlich die drei Atome in der Ruhelage auf einer Geraden, und zwar das C-Atom im Mittelpunkte zwischen den beiden O-Atomen (Fig. 1a). Faßt man die drei Atome als elastisch gebundene Massenpunkte auf, so hat dieses System mechanisch drei Grundfrequenzen ν_1, ν_2, ν_3, welche den Bewegungsformen[2]) *b*, *c*, *d* in Fig. 1 entsprechen. Die Frequenz ν_2 ist zweifach entartet; die anderen sind einfach. Nun ist die Frage zu verstehen, wie man aus diesen drei Grundfrequenzen das Ramanspektrum erklären kann, weil es von vornherein unwahrscheinlich ist, daß die beobachteten Ramanlinien irgendwie aus den Rotationen des Moleküls oder aus elektronischen Niveaus herrühren.

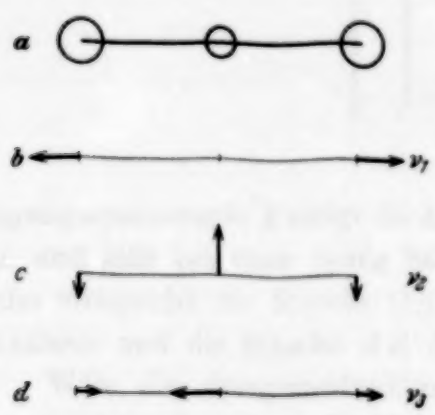


Fig. 1.

Von den drei Grundfrequenzen ν_1, ν_2, ν_3 sind offensichtlich nur die zwei letzten optisch aktiv, weil die erste, wegen der Symmetrie der Bewegung, mit keinem schwingenden Dipol verbunden ist. In der ultraroten Absorption werden also nur ν_2 und ν_3, abgesehen von Kombinationen, beobachtet. In der Tat werden im Ultraroten zwei besonders intensive

[1]) F. Rasetti, Nature **123**, 205, 1929; R. G. Dickinson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

[2]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

Banden bei 14,87 und 4,27 μ beobachtet[1]), entsprechend zu 673 bzw. 2350 Wellenzahlen; diese Frequenzen sind wahrscheinlich mit den Grundfrequenzen ν_2 und ν_3 zu identifizieren. Und zwar

$$\nu_2 = 673; \qquad \nu_3 = 2350,$$

weil es aus den Bewegungstypen (Fig. 1) plausibel erscheint, daß $\nu_3 > \nu_2$.

Die Frequenz ν_1 ist optisch inaktiv und kann deswegen aus dem ultraroten Spektrum nicht direkt ermittelt werden. Ihr Wert kann trotzdem mit Hilfe der folgenden Betrachtungen abgeschätzt werden. Die beiden Grundfrequenzen ν_1 und ν_3 sind in erster Näherung von der Stärke der elastischen Bindung zwischen dem C-Atom und den beiden O-Atomen bestimmt. Falls man die Bindung zwischen den beiden O-Atomen vernachlässigt, werden also die beiden Grundfrequenzen ν_1 und ν_3 von einem einzigen elastischen Koeffizienten bestimmt. Sei kx die elastische Kraft zwischen einem O-Atom und dem C-Atom, wenn sie um x relativ zueinander verschoben sind. Seien weiter M und m die Massen von C und O. Dann hat man mit unseren vereinfachenden Hypothesen

$$\nu_1 \cong \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}; \qquad \nu_3 \cong \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}\sqrt{\frac{2m+M}{M}}. \tag{1}$$

Die Frequenzen ν_1 und ν_2 stehen also angenähert im Verhältnis

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} \cong \sqrt{\frac{2m+M}{M}} = \sqrt{\frac{2\cdot 16+12}{12}} = 1{,}91. \tag{2}$$

Aus dem angegebenen Wert von ν_3 findet man also

$$\nu_1 \cong 1230.$$

Dieser letzte Wert ist natürlich nur grob angenähert; wir werden sehen, daß ν_1 wahrscheinlich ungefähr 100 Wellenzahlen höher liegt.

2. Wir haben gesagt, daß nur die Frequenzen ν_2 und ν_3 optisch aktiv sind. Im Ramaneffekt muß man dagegen erwarten, daß nur die Frequenz ν_1 intensiv ist. Dies hat darin seinen Grund[2]), daß die Bewegungstypen ν_2 und ν_3 (vgl. Fig. 1) symmetrisch verlaufen (d. h. nach einer halben Periode befindet sich das Molekül in einer Lage, welche symmetrisch zur Anfangslage ist). Dagegen ist der erste Bewegungstyp nicht symmetrisch und kann also im Ramaneffekt erscheinen. Und zwar tritt bekanntlich intensiv im Ramanspektrum nur die Grundfrequenz und nicht ihre Obertöne auf[3]).

[1]) E. F. Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922; C. Schaefer u. B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926; A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 14, 1926.
[2]) C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930.
[3]) J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 754, 1929.

Man würde also ein Ramanspektrum erwarten, bestehend aus einer einzigen intensiven Linie in der Umgebung von 1230 Wellenzahlen. Nun liegt zwar die Frequenz der Ramanlinien nicht weit von diesem Wert entfernt; das Spektrum hat jedoch eine beträchtlich kompliziertere Struktur: zwei starke und zwei schwache Linien. Wir werden zuerst die starken Linien diskutieren; die schwachen Komponenten rühren von einem thermisch angeregten Schwingungszustand mit einem Quantum der Frequenz 673 her; wir werden diesen Punkt erst später untersuchen.

Für das Auftreten von zwei starken Frequenzen an Stelle von einer schlagen wir folgende Erklärung vor.

In Fig. 2 ist ein theoretisches Schema der tieferen Schwingungsniveaus unseres Moleküls dargestellt. Das Schema wurde dadurch vereinfacht, daß die Entartung der Frequenz ν_2 vorläufig vernachlässigt worden ist; die zwei Oszillatoren mit den Frequenzen ν_1 und ν_2 wurden vorerst als exakt harmonisch und ungekoppelt angenommen; die Frequenz ν_3 kommt für die tieferen Niveaus nicht in Betracht, weil sie viel höher liegt. Die neben den Niveaus angeschriebenen zwei Zahlen bedeuten die Quantenzahlen der beiden Oszillatoren ν_1 und ν_2. Man würde eine Ramanlinie erwarten, entsprechend dem Übergang $(1, 0) - (0, 0)$.

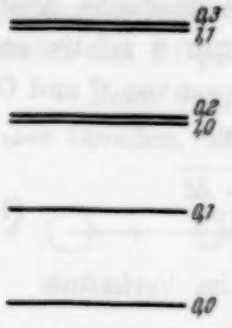


Fig. 2.

Die Möglichkeit, zwei starke Ramanlinien zu erhalten, entsteht durch die Tatsache, daß die beiden Niveaus (1, 0) und (0, 2) beinahe zusammenfallen. In der Tat ist $2\,\nu_2 = 1346$. ν_1 ist nicht exakt bekannt, liegt aber gewiß in der Nähe von diesem Wert. Hierdurch stören sich die beiden Zustände (1, 0) und (0, 2) sehr stark, so daß die Quantenzustände, welche, infolge der Kopplung zwischen den beiden Oszillatoren ν_1 und ν_2 aus ihnen entstehen, Eigenfunktionen entsprechen, welche lineare Kombinationen der ungestörten Eigenfunktionen (1, 0) und (0, 2) sind, und zwar sind die Koeffizienten von (1, 0) für beide gestörte Eigenfunktionen von der Größenordnung 1. Beide Zustände können also im Ramaneffekt intensiv mit dem Grundniveau kombinieren, weil beide einen großen Prozentsatz der Eigenfunktion (1, 0) enthalten, die mit (0, 0) stark kombiniert. Wir werden auch zeigen, daß der beobachtete Frequenzunterschied (103 Wellenzahlen) zwischen den beiden starken Ramanlinien mit dieser Hypothese recht gut verträglich ist.

3. Der Sachverhalt ist in Wirklichkeit wegen der Entartung der Frequenz ν_2 etwas komplizierter. Diese Entartung entsteht durch die

Möglichkeit[1]) für das C-Atom, in beliebigen Richtungen der Ebene senkrecht durch den Mittelpunkt der Molekülachse zu schwingen. Die Eigenfunktionen müssen also mit drei Zahlen numeriert werden, auch wenn die Quantenzahl der großen Frequenz ν_3 als 0 festgesetzt wird, wie wir hier immer annehmen wollen.

Als Koordinaten für die Bestimmung der Bewegung nehmen wir die folgenden: x bedeutet die Projektion der Verschiebung der O-Atome auf der Molekülachse. ξ und η sind die Projektionen der Verbindungslinie des C- mit einem der O-Atome auf zwei senkrecht zueinander und zur Molekülachse stehende feste Richtungen. (Vgl. Fig. 3, wo $A\,B$ die Gleich-

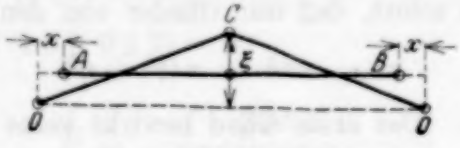


Fig. 3.

gewichtslage des Moleküls, C, O, O die augenblicklichen Lagen der drei Atome darstellen. Die Figur ist auf eine Ebene parallel zur Molekülachse und zu ξ projiziert.) x ist die Koordinate der Bewegung ν_1; ξ, η die Koordinaten der beiden entarteten Bewegungen mit der Frequenz ν_2; von einer vierten Koordinate für die Bewegung ν_3 wurde abgesehen, weil die Frequenz ν_3 nicht angeregt ist.

Die schwingende Masse für die Koordinate x ist

$$m_1 = 2\,m. \tag{3}$$

Für ξ, η ist die schwingende Masse m_2 gleich der reduzierten Masse zwischen $2\,m$ und M, d. h.

$$m_2 = \frac{2\,m\,M}{2\,m + M}. \tag{4}$$

Ein Quantenzustand des ungestörten Systems wird mit drei Quantenzahlen bezeichnet, etwa (n_1, n_2', n_2''). n_1, n_2', n_2'' sind die Quantenzahlen der Variablen x, ξ, η. Die ungestörte Energie ist (wenn man der Übersichtlichkeit wegen die Nullniveaus der Energie ein halbes Quantum höher nimmt als üblich, so daß die Nullpunktsenergien verschwinden)

$$E_{n_1\,n_2'\,n_2''} = h\,\nu_1\,n_1 + h\,\nu_2\,(n_2' + n_2''). \tag{5}$$

Die ungestörten Eigenwerte (0, 2, 0), (0, 1, 1), (0, 0, 2) sind also exakt entartet; ihr Wert ist (wegen der Tatsache, daß $\nu_1 \simeq 2\,\nu_2$) sehr nahe an dem ungestörten Eigenwert (1, 0, 0).

[1]) D. M. Dennison, l. c.

Im ungestörten Problem hat die potentielle Energie die Form

$$k x^2 + \alpha (\xi^2 + \eta^2), \tag{6}$$

wo k und α Konstanten darstellen; der Wert von k kann angenähert durch (1) berechnet werden. α kann aus der Frequenz ν_2 mit der Gleichung

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha (2m + M)}{2mM}} \tag{7}$$

gewonnen werden.

4. Wir wollen jetzt die Störungsenergie berechnen, und zwar nur bis auf Glieder dritter Ordnung in den Koordinaten. Aus Symmetriegründen findet man sofort, daß nur Glieder von den Typen

$$x^3 \quad \text{und} \quad x (\xi^2 + \eta^2)$$

vorkommen können. Das erste Glied bewirkt keine Kopplung zwischen den Oszillatoren, da es nur von x abhängt. Wir brauchen also dieses Glied nicht zu berücksichtigen, und wir könnten es eventuell in der ungestörten Energie mitberücksichtigen. Als Kopplungsglied nehmen wir also nur

$$U = \beta x (\xi^2 + \eta^2), \tag{8}$$

wo β eine Konstante darstellt.

Man kann auch mit plausiblen Annahmen die Größenordnung von β abschätzen. Nehmen wir dafür an, daß die potentielle Energie des Moleküls für die Bewegungstypen ν_1 und ν_2 sich als Summe einer Funktion der Entfernung CO (Fig. 3), welche die Bewegung ν_1 bestimmt, und einer Funktion des Winkels zwischen CO und der Molekülachse, welche die Schwingung ν_2 bestimmt, darstellen läßt. In dieser Annahme, die eigentlich sehr willkürlich ist, findet man mit leichten Rechnungen, indem man (6) berücksichtigt:

$$\beta = \frac{k - 2\alpha}{a}, \tag{9}$$

wo a die Entfernung CO für die Gleichgewichtslage darstellt, deren Wert sich aus dem Trägheitsmoment[1]) $70 \cdot 10^{-40}$ berechnen läßt. Man findet

$$a = 1{,}15 \cdot 10^{-8}.$$

5. Wir betrachten nunmehr die vier quasientarteten Eigenfunktionen (1, 0, 0), (0, 2, 0), (0, 0, 2), (0, 1, 1) und berechnen die zugehörigen Matrixelemente der Kopplungsenergie (8). Dies geschieht ohne weiteres mit

[1]) W. Houston, Phys. Rev. **37**, 227, 1931.

Hilfe der bekannten Formeln für die Matrix der Koordinate q eines Oszillators mit Masse m:

$$q_{n,n+1} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \nu m}}\sqrt{n+1}. \tag{10}$$

Alle anderen Matrixelemente verschwinden. Hierdurch finden wir

$$x_{01} = x_{10} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \nu_1 m_1}}; \quad (\xi^2)_{02} = \xi_{01}\xi_{12} = \frac{h}{8\pi^2 \nu_2 m_3}\sqrt{2}. \tag{11}$$

Mit Anwendung dieser Formeln finden wir die gewünschten Matrixelemente:

$$U(100, 020) = U(100, 002) = P, \tag{12}$$

$$U(100, 011) = 0, \tag{13}$$

wo gesetzt wurde

$$P = \frac{\beta h^{3/2}}{8\sqrt{2}\,\pi^3\sqrt{\nu_1 m_1\, \nu_2 m_2}}. \tag{14}$$

Die Eigenfunktion (0, 1, 1) wird also vom Störungsglied mit den anderen Eigenfunktionen nicht gekoppelt; da diese Eigenfunktion im Ramaneffekt inaktiv ist, brauchen wir sie also nicht zu berücksichtigen.

Die Energiematrix für die anderen Eigenfunktionen wird also

$$\begin{vmatrix} A & P & P \\ P & B & O \\ P & O & B \end{vmatrix}, \tag{15}$$

wo A den ungestörten Eigenwert (1, 0, 0) und B den ungestörten Eigenwert (0, 0, 2) dartsellt.

Die Energiematrix (15) hat die drei Eigenwerte

$$B, \quad \frac{A+B}{2} \pm \sqrt{2P^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)^2}, \tag{16}$$

welche linearen Kombinationen der drei Eigenfunktionen (1, 0, 0), (0, 2, 0), (0, 0, 2) entsprechen. Der Eigenwert B gehört zur linearen Kombination

$$(0, 0, 2) - (0, 2, 0), \tag{17}$$

welche die Eigenfunktion (1, 0, 0) nicht enthält. Da der Ramanübergang gerade durch (1, 0, 0) ermöglicht wird, wird also der Term (17) im Ramaneffekt nicht auftreten. Es bleiben also nur die zwei anderen Eigenwerte

$$\frac{A+B}{2} \pm \sqrt{2P^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)^2}. \tag{18}$$

Diese entsprechen den linearen Kombinationen

$$\frac{1}{P}\left[\frac{A-B}{2} \pm \sqrt{2P^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)^2}\right](1,0,0) + (0,2,0) + (0,0,2), \qquad (19)$$

die tatsächlich die Eigenfunktion (1, 0, 0) enthalten, welche die Ramanübergänge nach dem Grundniveau ermöglicht.

Es scheint nun, daß das beobachtete Ramanspektrum von CO_2 sich recht gut durch die Annahme erklären läßt, daß die beiden ungestörten Niveaus A und B fast genau zusammenfallen. Setzen wir in (18) $A = B$, so finden wir die beiden Energien

$$A \pm \sqrt{2}\, P. \qquad (20)$$

Die Kombination mit dem Grundniveau (0, 0, 0) gibt also zwei Ramanlinien mit den Frequenzen (20); also mit dem Frequenzunterschied

$$\Delta\nu = 2\sqrt{2}\, P. \qquad (21)$$

Mit Hilfe von (14), (9), (7), (4), (3), (1) unter Zugrundelegung der angegebenen Werte von ν_2, ν_3, a kann P numerisch abgeschätzt werden; man findet

$$P = 40 \text{ Wellenzahlen}.$$

Aus (21) erhalten wir also

$$\Delta\nu = 113.$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit der experimentell gefundenen Aufspaltung von 103 Wellenzahlen; die Übereinstimmung ist sogar größtenteils zufällig, da wir die Konstante β von Formel (8) nur grob abgeschätzt haben. Wichtig für uns war nur festzustellen, daß man für die Aufspaltung die richtige Größenordnung erhält.

Für $A = B$ wird (19):

$$\pm\sqrt{2}\,(1,0,0) + (0,2,0) + (0,0,2).$$

Man sieht also, daß mit dieser Hypothese der Prozentsatz der Eigenfunktion (1, 0, 0) in den beiden gestörten Eigenfunktionen derselbe ist (50%). Man würde deshalb die gleiche Intensität für die beiden starken Ramanlinien erwarten. Nun ist aber die Ramanlinie mit größerer Frequenz etwas stärker, was man gut durch die Annahme verstehen kann, daß A ein wenig größer als B ist; es genügt ein Unterschied von ungefähr 10 Wellenzahlen, um den beobachteten Intensitätsunterschied zu erklären.

Durch diese Betrachtungen sind also die beiden lichtstärkeren Ramanlinien vollständig gedeutet.

5. Es bleibt noch, den Ursprung der beiden schwachen Ramanlinien zu diskutieren. Diese beiden Linien können, wie wir bereits angedeutet haben, auf die Wirkung der Moleküle zurückgeführt werden, die durch thermische Anregung ein Quantum von der Frequenz 673 enthalten [Zustand (0, 1) des vereinfachten Niveauschemas von Fig. 2]. Der Boltzmannfaktor hat für diesen Zustand bei Zimmertemperatur den Wert 1/28; da aber das statistische Gewicht des angeregten Zustandes 2 ist, findet man im thermischen Gleichgewicht 1/14 Moleküle im Zustand (0, 1).

Der Zustand (0, 1) kombiniert im Ramaneffekt mit dem Zustand (1, 1). Da aber dies Niveau sehr nahe an (0, 3) liegt (Fig. 2), erhalten wir wieder durch denselben Mechanismus wie früher zwei Ramanlinien.

Zur quantitativen Berechnung muß man natürlich die Entartung der Frequenz ν_2 berücksichtigen. Der Zustand (1, 1) ist zweifach: (1, 1, 0) und (1, 0, 1); der Zustand (0, 3) ist vierfach: (0, 3, 0), (0, 2, 1), (0, 1, 2) und (0, 0, 3). Die Energiematrix, die diesen sechs Eigenfunktionen entspricht, kann wie früher ohne weiteres berechnet werden, indem man als Störungsenergie wieder (8) nimmt. Man findet die Energiematrix:

$$\begin{vmatrix} A' & 0 & \sqrt{3}P & 0 & P & 0 \\ 0 & A' & 0 & P & 0 & \sqrt{3}P \\ \sqrt{3}P & 0 & B' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 & B' & 0 & 0 \\ P & 0 & 0 & 0 & B' & 0 \\ 0 & \sqrt{3}P & 0 & 0 & 0 & B' \end{vmatrix}, \tag{22}$$

wo A' und B' die ungestörten Eigenwerte darstellen. P ist wieder durch (14) gegeben.

Die Matrix (22) spaltet sich in zwei gleiche Matrizen dritter Ordnung

$$\begin{vmatrix} A' & \sqrt{3}P & P \\ \sqrt{3}P & B' & 0 \\ P & 0 & B' \end{vmatrix}, \tag{23}$$

welche die Eigenfunktionen (1, 1, 0), (0, 3, 0), (0, 1, 2,) und (1, 0, 1), (0, 0, 3), (0, 2, 1) koppeln; beide Gruppen geben natürlich dieselben Linien, so daß es genügt, nur die erste Gruppe zu berücksichtigen.

Die Matrix (23) hat die drei Eigenwerte

$$B'; \quad \frac{A'+B'}{2} \pm \sqrt{4P^2 + \left(\frac{A'-B'}{2}\right)^2} \tag{24}$$

Der Eigenwert B' wird jedoch im Ramaneffekt nicht beobachtet, weil die entsprechende Eigenfunktion

$$(0, 3, 0) - \sqrt{3}\ (0, 1, 2)$$

$(1, 1, 0)$ nicht enthält. Die beiden anderen Eigenwerte entsprechen den Eigenfunktionen

$$\frac{1}{P}\left\{\frac{A' - B'}{2} \pm \sqrt{4P^2 + \left(\frac{A' - B'}{2}\right)^2}\right\}\ (1, 1, 0) + \sqrt{3}\ (0, 3, 0) + (0, 1, 2),$$

enthalten also die ungestörte Eigenfunktion $(1, 1, 0)$, welche die Ramanübergänge ermöglicht.

Machen wir auch in diesem Falle die Hypothese $A' = B'$, so erhalten wir die beiden Eigenwerte $A' \pm 2P$.

Die Aufspaltung der zwei schwachen Ramanlinien ist also

$$\Delta' \nu = 4P. \tag{25}$$

Ein Vergleich mit (21) ergibt das Verhältnis zwischen den Aufspaltungen der schwachen und der starken Ramanlinien. Man findet

$$\frac{\Delta' \nu}{\Delta \nu} = \sqrt{2} \tag{26}$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem experimentellen Verhältnis 1, 4.

Aus den Intensitäten der beiden schwachen Ramanlinien kann man auch für diesen Fall schließen, daß A' um einige Wellenzahlen höher als B' liegt, was jedoch nur einen Effekt zweiter Ordnung auf die Werte der Aufspaltungen $\Delta \nu$ und $\Delta' \nu$ ausübt, so daß das Verhältnis (26) noch mit großer Annäherung gültig bleibt.

Zusatz bei der Korrektur. Durch den in dieser Arbeit für das Beispiel des CO_2 erläuterten Mechanismus dürften wahrscheinlich auch bei anderen Molekeln, hauptsächlich bei solchen mit vielen Eigenfrequenzen, mehr Ramanlinien erscheinen, als man nach den üblichen Theorien erwarten würde.

Dies scheint z. B. bei CS_2 der Fall zu sein; beobachtet werden zwei Ramanfrequenzen von 655 und 800 Wellenzahlen. Da CS_2 dieselbe gestreckte Struktur wie CO_2 hat, würde man erwarten, daß nur eine von den drei Eigenfrequenzen im Ramaneffekt aktiv ist. Die Anwesenheit von zwei Ramanlinien rührt wahrscheinlich auch in diesem Falle von derselben quasi-Entartung ($\nu_1 \cong 2\,\nu_2$) wie bei CO_2 her. Die Intensitäten der beiden Ramanlinien 655 und 800 werden als 10 bzw. 2 geschätzt. Dieser

ziemlich große Intensitätsunterschied zeigt, daß ν_1 wesentlich kleiner als $2\,\nu_2$ ist. Aus einem Intensitätsverhältnis 5 erhält man $2\,\nu_2 - \nu_1 \cong 100$ Wellenzahlen. Man würde also als ungestörte Werte der Eigenfrequenzen $\nu_1 = 678$ und $\nu_2 = 388$ erhalten; diese Werte sind natürlich ziemlich ungenau, weil das Intensitätsverhältnis nur geschätzt ist.

Es ist wahrscheinlich, daß dieselbe Erscheinung auch bei CCl_4 vorliegt. In diesem Falle sind theoretisch vier verschiedene Eigenfrequenzen zu erwarten, welche alle im Ramaneffekt aktiv sein müssen. Experimentell findet man, daß die größte von diesen Frequenzen in zwei Komponenten von 758 und 789 cm^{-1} zerfällt. Dies Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß die Summe von zwei anderen beobachteten Grundfrequenzen $314 + 459 = 773$ ist; diese Summe liegt also fast genau in der Mitte zwischen den beiden beobachteten hohen Ramanfrequenzen. Auch in diesem Falle liegt also eine zufällige quasi-Entartung vor, wodurch die Aufspaltung gedeutet werden kann; die Symmetrieverhältnisse des Moleküls lassen tatsächlich ein Kopplungsglied zu, das diese Aufspaltung ermöglichen kann.

Zur Messung des Widerstandes von Drähten bei Hochfrequenz.

Von **K. Kreielsheimer** in Darmstadt.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1931.)

Die Wheatstonesche Brücke wird bis zu einer Wellenlänge von 45 m zur Messung des Widerstandes und der Selbstinduktion von Manganindrähten verschiedenen Durchmessers benutzt. Die Wechselstrombrücke wird unter Zwischenschaltung eines Gegentaktgleichrichters als Nullindikator in eine Gleichstrombrücke überführt. Mit Hilfe der neuen Abgleichungsmethode wird eine hohe Meßgenauigkeit erzielt. Die Anordnung dient zur Messung des Hochfrequenzwiderstandes von Eisendrähten zwecks Bestimmung der magnetischen Permeabilität.

1. Einleitung. Infolge des Skineffekts erhöhen bekanntlich von Hochfrequenz durchströmte Leiter ihren Widerstand, und zwar um so mehr, je größer der Radius, die Frequenz, die Leitfähigkeit und die Permeabilität des Leitermaterials ist. Um diese Widerstandserhöhung experimentell zu bestimmen, sind eine Reihe von Verfahren angewandt worden, bei denen man zwischen einer Ermittlung des Hochfrequenzwiderstandes über eine Hilfsgröße und direkten Messungen zu unterscheiden hat. Die indirekten Methoden beruhen teils auf der Bestimmung des logarithmischen Dekrements eines Schwingungskreises[1]), teils auf der Ermittlung des Absorptionsfaktors der elektrischen Wellen bei ihrer Fortpflanzung längs eines Lecherschen Paralleldrahtsystems[2]). Auch die durch die Energieabsorption in Drähten bedingte Erwärmung wurde von Zenneck[3]) mit Hitzdrahtthermometer und von Klemenčič[4]) und Strutt[5]) mit Thermoelementen bestimmt und zur Ermittlung des Widerstandes verwendet.

Ein direktes Verfahren zur Bestimmung des Hochfrequenzwiderstandes stellt die Substitutionsmethode dar, wie sie von Zahn[6]) und Wien[7]) angegeben worden ist. Die prinzipielle Anordnung bei dieser

---

[1]) R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921; N. Nikitin, ZS. f. Phys. **29**, 288, 1924; H. Israël, ZS. f. Phys. **39**, 841, 1926; C. Gutton u. I. Mihul, Journ. de phys. **8**, 99, 1927.

[2]) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919; W. Kartschagin, ebenda **67**, 325, 1922; G. Wuckel, ebenda **73**, 427, 1924; L. Sokolow, ebenda **83**, 1136, 1927; R. Michels, ebenda **8**, 877, 1931.

[3]) J. Zenneck, El. Magn. Schwing. 1905, S. 145.

[4]) I. Klemenčič, Wied. Ann. **50**, 456, 1893.

[5]) M. J. O. Strutt, ZS. f. Phys. **68**, 632, 1931.

[6]) H. Zahn, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 377, 1909.

[7]) M. Wien, Phys. ZS. **31**, 793, 1930.

Methode beruht darauf, daß sich der von einem Hochfrequenzgenerator kommende Strom in zwei Kreise verzweigt, von denen der eine die zu messenden Größen, der andere Vergleichswiderstände bekannter Größe enthält. Die Widerstände beider Zweige sind gleich, wenn in ihnen derselbe Strom fließt. Diese Stromgleichheit wird bei Zahn mittels eines Differential-Hitzdraht-Luftthermometers oder einer Barretterbrücke gemessen, deren Platindrähte unmittelbar in den beiden Zweigen liegen, während Wien die Barretterbrücke über besondere Koppelelemente anschließt. Außerdem ermittelt Zahn lediglich die Impedanzen, während Wien dadurch, daß er die beiden Zweige auf die zur Messung benutzte Hochfrequenz abstimmt, den Dämpfungswiderstand der beiden Schwingungskreise für sich erhält, da Kapazität und Induktivität sich im Resonanzfalle gerade kompensieren. Bei sehr hohen Frequenzen ist es schwierig, gleiche Potentialverteilung in beiden Zweigen zu erzielen. Diese ist jedoch wegen der verschiedenen Kapazitäten der Leiterteile gegen Erde und gegeneinander unbedingt anzustreben. Insbesondere ist der Konstruktion der zur Substitution benutzten Ohmschen Widerstände Beachtung zu schenken. Diese Widerstände müssen einmal genügend frequenzunabhängig sein, andererseits eine Änderung des Widerstandes ermöglichen, ohne daß eine merkliche Änderung der Selbstinduktion eintritt. Wien[1]) hat unter diesem Gesichtspunkt verschiedenartige Widerstände untersucht.

Schließlich werden zur Hochfrequenzwiderstandsmessung auch Brückenanordnungen nach Art der Wheatstoneschen Brücke angewandt, insbesondere wenn es darauf ankommt, Widerstände und Selbstinduktionen oder Kapazitäten getrennt voneinander zu messen. Mit wachsender Frequenz wachsen hierbei die Schwierigkeiten und Fehlerquellen. Von Giebe[2]) ist für Messungen bei hohen Frequenzen eine Bifilarbrücke mit den erforderlichen Abschirmungen, die zur Beseitigung des Einflusses elektrischer und magnetischer Streufelder dienen, angegeben und bis zu Frequenzen von 10^6 Hertz benutzt worden. Bei der Messung des Widerstandes von bifilar ausgespannten Drähten vereinfacht sich die Brücke erheblich, da in die Brückenzweige keinerlei Schaltelemente mit größerer Induktivität oder Kapazität einzuschalten sind. Man erhält dann eine Brücke, deren Zweige lediglich aus bifilar gespannten Drähten aus Widerstandsmaterial bzw. aus dem zu untersuchenden Draht bestehen. In dieser Form wurde die Brücke benutzt[3]), um den Hochfrequenzwiderstand von Eisendrähten,

[1]) M. Wien, ZS. f. Hochfrequenztechn. **37**, 169, 1931.
[2]) E. Giebe, ZS. f. Instrkde. **31**, 6, 1911.
[3]) K. Kreielsheimer, ZS. f. Phys. **55**, 753, 1929.

aus dem sich die magnetische Permeabilität berechnen läßt, bis zur Wellenlänge von 50 m zu ermitteln. Um die Empfindlichkeit der Brücke zu steigern, wurde eine neue Abgleichungsmethode entwickelt, die gegen die bisherigen Nullinstrumente große Vorteile bietet. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

II. Die Meßanordnung. Für alle Brückenanordnungen ist gemeinsam, daß die Empfindlichkeit mit der angelegten Wechselspannung wächst. Andererseits ist aber, da es sich um eine Nullmethode handelt, die Empfindlichkeit des Indikatorinstruments für die Meßgenauigkeit ausschlaggebend. Um die Empfindlichkeit der Abgleichung zu erhöhen, ist man je nach dem Frequenzbereich, der der Untersuchung zugrunde lag, verschieden vorgegangen. Boner[1]) stellt bei Hochfrequenz die Gleichgewichtslage der Brücke durch einen Überlagerer mit Audion und Verstärkung des Schwebungstones fest, Dike[2]) verwendet im Bereich 500 bis 8000 Hertz im Detektorkreis eine abgestimmte Verstärkeranordnung, während Wiegand[3]) bei den Frequenzen 50 und 500 hohe Empfindlichkeit mittels aperiodischen Fünfröhrenverstärkers mit angeschlossenem empfindlichen Dynamometer zu erreichen sucht. All diesen Verfahren haftet der prinzipielle Nachteil an, daß auf ein Verschwinden eines Wechselstromes eingestellt wird, ein Nachteil, den die Barrettermethode dadurch umgeht, daß sie auf Gleichheit zweier relativ großen Ströme einstellt, und der sich bei der Wheatstoneschen Brücke dadurch vermeiden läßt, daß man auf Gleichheit zweier relativ großen Spannungen einstellt. Hierbei werden die Spannungen an je zwei Brückenzweigen miteinander durch ein Gegentakt-Röhrenvoltmeter verglichen (Fig. 1), dessen Anodenkreise eine Gleichstrombrücke bilden, und so die Wechselstrombrücke unter Zwischenschaltung zweier Gleichrichter (Audion) in eine Gleichstrombrücke überführen. Die zur Messung benutzte Hochfrequenz wird mittels Röhrengenerators erzeugt, durch Zwischenkreise von Oberwellen befreit und der Bifilarbrücke an den Punkten A und B zugeleitet. Die Konstruktion der Brücke, die in der vorliegenden Form zur Messung Ohmscher Widerstände mit Selbstinduktion dient, wurde bereits eingehend beschrieben[4]). Im abgeglichenen Zustand sollen die Spannungen in den Punkten C und D nach Amplitude und Phase übereinstimmen. Die Abgleichung läßt sich nun mit weit größerer Genauigkeit herbeiführen, wenn es gelingt, die Teilspannungen der ein-

[1]) C. P. Boner, Rev. Scient. Instr. **4**, 243, 1930.
[2]) H. Dike, ebenda **1**, 744, 1930.
[3]) E. Wiegand, Ann. d. Phys. **4**, 781, 1930.
[4]) K. Kreielsheimer, a. a. O.

zelnen Zweige zur Abgleichung zu benutzen. Denn fast alle Wechselstromindikatoren haben quadratische Charakteristik und sind somit als Nullinstrumente für direkte Schaltung zwischen die Punkte C und D höchst ungeeignet. Die Spannungen an den Brückenzweigen sind jedoch je nach dem Brückenverhältnis und der an $A - B$ angelegten Gesamtspannung von Null wesentlich verschieden. Das als Indikator in vorliegendem Falle benutzte Gegentaktaudion vergleicht nun zunächst die Spannung $C - B$ mit der Spannung $D - B$, zu welchem Zweck der Umschalter U Punkt B mit dem Nullpunkt 0 des Indikators verbindet. Je nach der Stellung des Polwenders P liegt dann die Spannung $C - B$ bzw. $D - B$ an dem Gitter

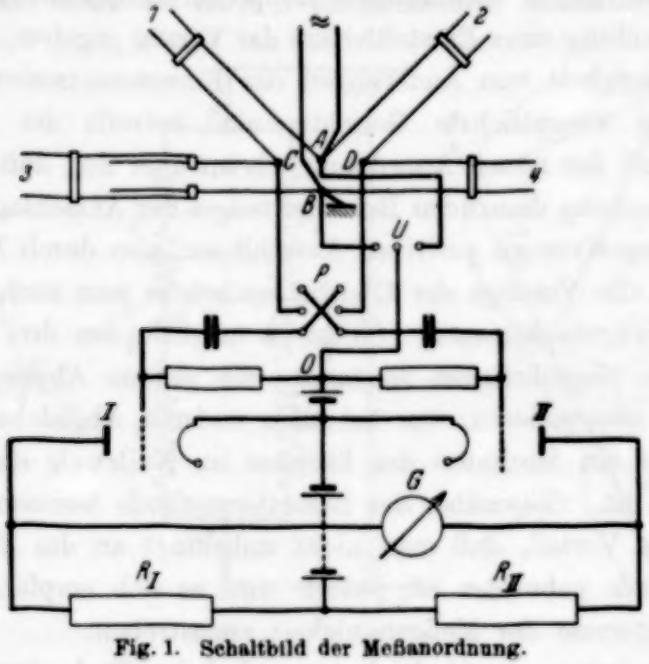


Fig. 1. Schaltbild der Meßanordnung.

der Röhre I oder II. Der Polwender ist erforderlich, weil es praktisch nur sehr schwer zu erreichen ist, daß beide Audionröhren die gleiche Wechselspannungscharakteristik haben. Obwohl ausgesuchte Telefunkenröhren (RE 084), deren statische Anoden- und Gitterstromkennlinien übereinstimmten, verwendet wurden, zeigten beide, auf gleichen Arbeitspunkt eingestellte Röhren bei Anlegen der gleichen Wechselspannung ein verschieden starkes Absinken des Anodenstromes. Da aber beide Röhren auf zwei abgeglichene Widerstände R_I und R_{II} von je 10000 Ohm arbeiten, so wird sich, wenn die Röhren so eingestellt waren, daß für die Wechselspannung Null das Gleichstromgalvanometer G Null zeigt, bei gleicher Wechselspannung an C und D trotzdem ein Ausschlag des Galvanometers einstellen. Dieser Ausschlag muß aber in gleicher Größe und Richtung

erhalten bleiben, wenn durch Umlegen des Polwenders die Gitter der Röhren mit dem jeweils anderen Brückeneckpunkt verbunden werden, und die Spannungen dieser Eckpunkte wirklich gleich sind. Zugleich ergibt sich bei Ungleichheit der Spannungen der Vorteil, daß der Ausschlag beim Umpolen um ebensoviel Skalenteile nach rechts von der wirklichen Nullage abweicht, als er vorher nach der anderen Seite davon entfernt war, so daß man sofort den wirklichen Nullpunkt interpolieren kann. Man kann natürlich mittels eines gesondert einzustellenden Gitterkondensators die Wechselspannungskennlinien der beiden Audionröhren zur Deckung bringen. Jedoch wurde dem Polwender der Einfachheit wegen und sowohl auf Grund der damit verbundenen doppelten Empfindlichkeit, als auch zwecks Vermeidung eines Einstellfehlers der Vorzug gegeben. Zudem ergibt sich Unabhängigkeit von Änderungen des Emissionsstromes der Audionröhren. Der wesentlichste Gesichtspunkt betreffs der Abgleichungsgenauigkeit mit der neuen Anordnung scheint aber der, daß bei Änderung des zur Abgleichung dienenden Brückenzweiges der Ausschlag des Galvanometers von negativen zu positiven Ausschlägen, also durch Null hindurchgeht, so daß alle Vorzüge der Gleichstrombrücke nun auch der Wechselstrombrücke zugute kommen. So ist es möglich, aus drei Messungen in der Nähe des abgeglichenen Zustandes die genaue Abgleichstellung des Schiebers zu interpolieren, was bei allen anderen Abgleichungsmethoden, bei denen auf ein Minimum des Stromes im Nullzweig eingestellt wird, nicht möglich ist. Gegenüber der Barrettermethode besitzen die Brückenmethoden den Vorteil, daß man nicht unbedingt an das Verhältnis 1 : 1 der Widerstände gebunden ist, jedoch wird es sich empfehlen, dies Verhältnis im Interesse der Meßgenauigkeit anzustreben.

Natürlich kann von Abgleichung noch keine Rede sein, wenn durch Betätigung des Polwenders festgestellt ist, daß die Spannungen $C - B$ und $D - B$ gleich sind. Als Gleichgewichtsbedingung kommt nicht nur die Größe der Wechselspannung, sondern auch die gleiche Phasenlage in Betracht. Zur Abgleichung der Phasenlage dient der Umschalter U, durch den nun Punkt 0 mit A verbunden wird. Zeigt die Gegentaktanordnung wiederum Gleichheit der Spannungen, diesmal der Spannungen $C - A$ und $D - A$, so ist die Brücke abgeglichen. Dies läßt sich vektoriell sehr leicht veranschaulichen (Fig. 2). Die an der Brücke anliegende Spannung $A - B$ sendet durch die Stromverzweigung zwei Ströme, die je nach dem Brückenverhältnis gleiche oder verschiedene Phasenlage zur Gesamtspannung haben. Da ein Nullzweig bei diesem Abgleichungsindikator nicht existiert — vorausgesetzt, daß die Kapazität zwischen C

und D vernachlässigt werden kann, was einmal von der Größe der Widerstandsoperatoren, Impedanzen, der Brückenzweige, andererseits von der zur Messung benutzten Frequenz abhängt —, muß der Strom in $B-C$ bzw. $B-D$ in gleicher Phasenlage nach Punkt A weiterfließen. Die Forderung gleicher Phasenlage ist also bereits erfüllt, ohne daß Spannungsgleichheit je zweier benachbarter Brückenzweige existiert. Die Feststellung des Indikators, daß Spannung $B-C$ gleich $B-D$, sagt nur aus, daß deren Amplituden der Größe nach gleich sind. Die Vektorenden dieser Spannungen liegen auf einem Kreis um den Punkt B. Die Abgleichung beruht nun darauf, daß Punkt C und D zur Deckung gebracht werden, was der Fall ist, wenn der nach A umgeschaltete Indikatornullpunkt die

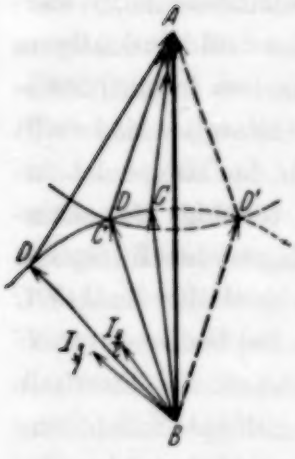


Fig. 2.
Vektorielle Darstellung der Abgleichung.

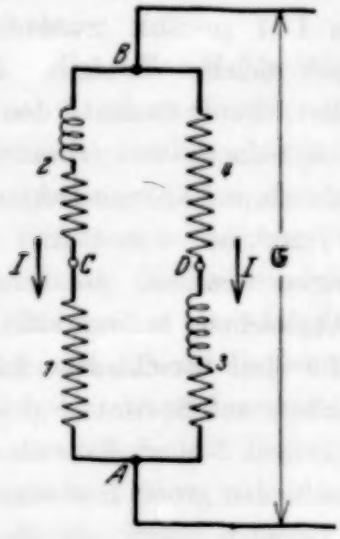


Fig. 3.
Ersatzbild der Brückenschaltung.

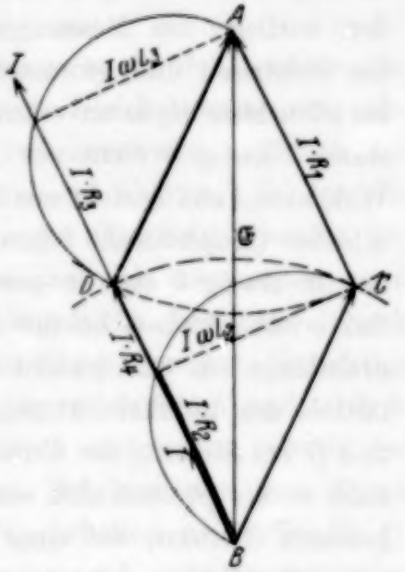


Fig. 4.
Spannungsdiagramm zu Fig. 3.

Spannung $C-A$ gleich $D-A$ feststellt. Dann liegen diese Spannungen auf einem Kreis um A, und man könnte denken, daß auch der zweite Schnittpunkt D' der beiden Kreise eine Abgleichung vortäuschen könnte. Dies ist aber, wenn die Brücke aus gleichartigen Elementen, z. B. Ohmschen Widerständen und Selbstinduktionen aufgebaut ist, nur bei völlig verkehrtem Anschluß möglich. Als Beispiel hierfür diene die in Fig. 3 dargestellte Brücke zur Messung von Selbstinduktionen. Die Brücke sei symmetrisch. Zweig 1 und 4 bestehen aus rein Ohmschen Widerständen, Zweig 2 und 3 aus Selbstinduktion und Widerstand. Für diese Brücke gilt das Vektordiagramm der Fig. 4. Man erkennt, daß die Gleichgewichtsbedingung, wonach die Produkte der Impedanzen zweier gegenüber-

liegender Brückenzweige gleich sein müssen, erfüllt ist, die Phasenbedingung dagegen nicht, denn die Summe der Phasenwinkel der gegenüberliegenden Zweige 1 und 4 ist Null, während für die anderen Zweige sich im vorliegenden Falle mehr als 90^0 ergeben. Man hat lediglich den Zweig 1 mit 2 zu vertauschen, oder eine Induktivität durch eine Kapazität zu ersetzen, um richtige Abgleichung zu erhalten. Praktisch dürfte dieser Fehler nie vorkommen, zudem ist er leicht festzustellen, wenn man die Punkte C und D miteinander verbindet, da bei richtiger Abgleichung eine Verbindung zweier Punkte gleicher Amplitude und Phase ohne Einfluß auf das Gleichgewicht bleibt.

Der Meßvorgang, der später durch Beispiele erläutert werden soll, ist folgender: Zweig 1 und 2 bestimmen das Brückenverhältnis, das bei den vorliegenden Messungen 1 : 1 gewählt wurde, und bestehen daher aus elektrisch und geometrisch gleichen Zweigen. Diese Zweige bleiben bei allen Messungen unverändert. Zweig 4 enthält den zu messenden Widerstand. Zweig 3 dient zur Abgleichung von Ohmschem und induktivem Widerstand und besteht aus Manganindraht mit aufgesetztem Induktivitätsschieber (Kupferdraht 3 mm Durchmesser in 45 mm Abstand). Man stellt nun in Zweig 3 eine in gewissen Grenzen, die durch die Länge des Induktivitätsschiebers bei der Abgleichung bedingt sind, beliebige Manganindrahtlänge ein und gleicht für drei verschiedene Längen des Zweiges 4 mittels des Induktivitätsschiebers auf Spannungsgleichheit der Punkte C und D bei Stellung des Umschalters U nach links ab. Bei Umlegen von U nach rechts ergeben sich verschieden große Restausschläge, die, innerhalb gewisser Grenzen, auf einer Geraden liegen, die die richtige Nullstellung sofort abzulesen gestattet. Für genauere Messungen und besonders bei sehr kleinen Brückenströmen kann man an Stelle des Galvanometers G eine Verstärkerröhre mit kompensiertem Anodenstrominstrument verwenden, und in der Nähe des durch Interpolation ermittelten Nullpunktes abermals drei Messungen ausführen. Lagen jedoch die zuerst ermittelten Punkte hinreichend genau auf einer Geraden, so wurde durch jede Kontrollmessung, auch mit Verstärker, das erste durch Interpolation gefundene Ergebnis bestätigt. Als Nullinstrument diente ein Zeigergalvanometer von Hartmann & Braun, mit einer Empfindlichkeit von $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp./Skt. Die Benutzung eines Verstärkers mit Zeigergalvanometer für genauere Messungen erwies sich als angenehmer, als das Arbeiten mit empfindlicheren Spiegelinstrumenten. Die angewandte Verstärkung betrug im vorliegenden Falle mit einer Telefunkenröhre RE 084 das 25fache. Natürlich muß der Scheinwiderstand der Audionröhren groß sein gegen den Widerstand

der Zweige, damit er das Potential der Punkte C und D nicht beeinflußt. Ferner muß die Kapazität der Gegentaktanordnung gegen Erde klein genug gehalten werden, damit das Umschalten die Potentialverteilung an der Brücke nicht stört. In dieser Hinsicht wachsen die Schwierigkeiten mit zunehmender Frequenz erheblich. Brückenzweige und Gegentaktgleichrichter bedürfen bei der hohen Meßgenauigkeit sorgfältiger Abschirmung. Die Audionröhren sind unmittelbar an der Brücke befestigt, und der gesamte Aufbau ist so gedrängt wie möglich gehalten. Eine Änderung der Potentialverteilung in der Brücke durch die Abgleichung selbst fällt nicht ins Gewicht, da diese Veränderungen sich normalerweise in sehr geringen Grenzen bewegen. Nur bei Eisendrähten, wo der Widerstand Feldstärkenabhängigkeit zeigt, ist während der Abgleichung auf konstanten Brückenstrom zu achten.

III. Messungen. Um die Meßanordnung zu prüfen, wurde die mit Manganindrähten versehene Brücke durch Gleichstrommessung abgeglichen. Dabei stimmten entsprechende Brückenzweige bezüglich der Drahtlänge, des -abstandes und des -durchmessers überein. Da für alle Brückenzweige die Widerstandserhöhung durch Skineffekt dieselbe ist, und bei gleicher Anordnung die Selbstinduktionen sich entsprechen, muß auch für beliebige Frequenzen Brückengleichgewicht bestehen. Nach eingehenden Versuchen, die sich auf die Art der Abschirmungen, die richtige Wahl der Erdung von Brücke und anderen Apparaturteilen und schließlich auf Kompensation ungleicher Kapazitäten erstreckten, wurde bei einer Wellenlänge von $\lambda = 46$ m und einem Brückenstrom von 50 mA noch eine Abgleichungsgenauigkeit von $2{,}7\,{}^0/_{00}$ erhalten (siehe Tabelle 4). Diese Genauigkeit ist eine optimale und ändert sich, wie die folgenden Tabellen veranschaulichen, mit der Drahtlänge, da bei zu kurzen Drähten der Drahtwiderstand zu klein wird, und die Übergangswiderstände der Brückenschieber die Messung beeinflussen, während bei sehr großen Drahtlängen Induzierungen in den Brückenzweigen durch das Senderstreufeld trotz Abschirmung von Brücke, Sender und Zuleitungen nicht restlos beseitigt werden konnten. Durch richtige Orientierung von Brücke und Sender im Raum läßt sich dieser Einfluß wesentlich herabsetzen, doch sind dies letzten Endes Schwierigkeiten, die wohl ausnahmslos bei allen Hochfrequenzmethoden mit hoher Präzision in Erscheinung treten.

Sehr wesentlich für die Meßgenauigkeit ist die Einstellung der Zweige 1 und 2 auf gleichen Widerstand und Selbstinduktion. Dieselbe muß daher mit größter Sorgfalt ausgeführt werden. Im folgenden seien die wesentlichen Meßresultate zusammengestellt, die sämtlich bei 50 mA Brücken-

strom aufgenommen wurden. Das Ergebnis bei gleichen Brückendrähten in gleichem Abstand zeigt Tabelle 1. Wurde der Abstand in Zweig 3 und 4 bei Drähten von 0,5 mm Durchmesser in allen Zweigen verschieden gewählt, so daß die Induktivitäten für sich abgeglichen werden mußten, so zeigte sich, daß die Abgleichung für die Ohmschen Widerstände wesentlich unempfindlicher war. Eine einfache Betrachtung der Phasenwinkel der einzelnen Brückenzweige führt zu der Erkenntnis, daß der Phasenwinkel möglichst klein zu halten ist, damit die Abgleichung der Widerstände an Genauigkeit zunimmt. Das Umgekehrte gilt für die Induktivitätsmessung. Da es im folgenden hauptsächlich auf genaue Ermittlung des Widerstandes ankam, wurde zu dünneren Drähten übergegangen (Manganin 0,1 mm Durchmesser; vgl. Tabelle 1) und deren Abstand d_1 bzw. d_2 in Zweig 1 und 2 so klein wie möglich und durch Distanzstücke genau gleich gemacht.

Tabelle 1.

Zweig 1 = Zweig 2 = 700 Skt. lang.

Durchmesser und Abstand mm	λ m	Zweig 3 mm	Zweig 4 mm	Fehler %
0,5	250	310	310,5	+ 0,25
$d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 20$		510	511	+ 0,2
		710	715	+ 0,7
	75	110	108	− 1,8
		310	306	− 1,3
		510	503	− 1,37
		710	700	− 1,45
0,1	75	310	311	+ 0,3
$d_1 = d_2 = 5$		510	510,3	+ 0,06
$d_3 = d_4 = 20$		710	709	− 0,15
	43	310	312,5	+ 0,85
		510	513	+ 0,6
		710	721	+ 1,55

Gleichzeitig zeigt sich, da der Phasenwinkel frequenzabhängig ist, daß bei kurzen Wellen die Induktivität, bei langen Wellen der Ohmsche Widerstand genauer abgeglichen werden kann; denn der induktive Widerstand wächst proportional der Frequenz, der Ohmsche Widerstand dagegen nur mit der Wurzel derselben. Hinzu kommt noch, daß zwar der Widerstand der Drähte eines Zweiges bei nicht allzu großer Nähe derselben unabhängig von ihrem Abstand ist, während die Kapazität mit kleiner werdendem Abstand zu-, die Induktivität hingegen abnimmt. Im Interesse der Meßgenauigkeit sind unter Berücksichtigung der Frequenz Kompromisse zwischen den hieraus entstehenden Forderungen nicht zu vermeiden.

Während bei den in Tabelle 1 zusammengestellten Meßergebnissen, durch den gleichen Drahtabstand in entsprechenden Zweigen bedingt, Induktivität und Ohmscher Widerstand sich automatisch bei derselben Schieberstellung abgleichen, wurde die Wirkungsweise des Induktivitätsschiebers zunächst bei gleichem Drahtdurchmesser, aber verschiedenem Abstand in Zweig 3 und 4 nachgeprüft. Um den Gang einer Abgleichung zu veranschaulichen, sei in Tabelle 2 das Protokoll einer Messung wiedergegeben. Die Auswertung der Induktivitätsabgleichung zeigt, daß die

Tabelle 2.

$\lambda = 95$ m. Drahtdurchmesser in allen Zweigen 0,1 mm.

$d_1 = d_2 = 5$ mm, $l_1 = l_2 = 800$ mm,
$d_3 = 8{,}5$ mm, L_3 (Manganin) eingestellt auf 200 Skt. = 310 mm.
$d_4 = 22$ mm.

Schieberstellung Zweig 4 Skt.	Abgleichung		Stellung des Induktivitätsschiebers mm	Fehlerberechnung
	Umschalter links	Umschalter rechts		
197	0	5,5	10	
200	0	2	48	$l_3 = 310$ mm
205	0	4	109	
Interpoliert				
201,7	—	—	68,5	$l_4 = 311{,}7$ mm
Mit Verstärker				
202	0	8	78	
201	0	15	58	
2. Interpolation und Kontrollmessung				
201,65	0	0	68	$F = +0{,}55\,\%$

Induktivität von Zweig 3 (745 cm) sich von der des Zweiges 4 (755 cm) um $+1{,}3\,\%$ unterscheidet. Bei Wellen über 500 m wird wegen der unsichereren Induktivitätsabgleichung so verfahren, daß drei verschiedene Stellungen des Induktivitätsschiebers in Zweig 3 eingestellt und die entsprechende Schieberstellung in Zweig 4 aufgesucht wird. Um die bei gleichen Drahtabständen erzielte Genauigkeit auch bei ungleichem Abstand beizubehalten, müssen die hierbei in Zweig 3 und 4 auftretenden verschieden großen Kapazitäten einander gleich gemacht werden. Durch Parallelschalten einer kleinen Zusatzkapazität, deren Größe sich leicht durch Rechnung finden läßt, wurden die Kapazitäten für eine mittlere Drahtlänge kompensiert. Tabelle 3 gibt die Werte nach diesem Kapazitätsausgleich wieder. Die Messungen sind gut reproduzierbar. Man kann auch auf die Kompensation der Kapazität verzichten und die wahre

Tabelle 3.

Drahtdurchmesser in allen Zweigen 0,1 mm.

$d_1 = d_2 = 5$ mm, $l_1 = l_2 = 800$ mm.
$d_3 = 8{,}5$ mm,
$d_4 = 22$ mm.

λ m	l_3 Manganin mm	l_4 mm	l_3 Kupfer mm	Fehler des Widerstandes %	Fehler der Selbstinduktion %
145	710	708,5	170	— 0,45	+ 1,2
95	310	311,7	68	+ 0,55	+ 1,3
	510	512	130	+ 0,4	+ 0,25
	710	720	216	+ 1,4	— 0,8
43	310	308,5	69	— 0,5	+ 0,5
	510	505	125	— 1,0	+ 0,4
	710	695	179	— 2,0	— 1,5

Größe des Widerstandes und der Selbstinduktion aus den gemessenen Größen R' und L' errechnen. Denkt man sich die Kapazität dem Widerstand mit Selbstinduktion parallel geschaltet, so gilt angenähert:

$$R' = R(1 + 2\omega^2 LC) \quad \text{und} \quad L' = L(1 + \omega^2 LC).$$

Während diese Korrekturgrößen frequenzabhängig sind und mit wachsender Frequenz zunehmen, gilt die einmal durchgeführte Kompensation der Kapazität für alle Frequenzen, weshalb letzterer der Vorzug gegeben wurde. Die erzielte Genauigkeit wurde als ausreichend erachtet. Eine weitere Prüfung der Apparatur wurde nun bei verschiedenen Drahtdurchmessern in Zweig 3 und 4 vorgenommen. Hierbei ergeben sich in den Brückenzweigen je nach dem Unterschied im Drahtdurchmesser und Material ganz verschiedene Drahtlängen. Die Kontrolle auf Meßgenauigkeit wurde so durchgeführt, daß die Gleichstromwiderstände dieser Längen gemessen und der Wechselstromwiderstand mittels der Zenneckschen Gleichungen berechnet wurde. Auch bei diesen Messungen hängt die Genauigkeit wesentlich von einer vorausgegangenen Kompensation der Kapazitätsunterschiede ab. Zur Kompensation dient ein kleiner Neutralisationskondensator von 15 cm Maximalkapazität. Bei den in Tabelle 4 wiedergegebenen Messungen befanden sich in Zweig 3 Manganindrähte von 0,1 mm Durchmesser in 20 mm Abstand, in Zweig 4 Manganindrähte von 0,15 mm Durchmesser in 12 mm Abstand.

Da der Fehler der Widerstandsmessung noch bei 46 m Wellenlänge in einem großen Längenbereich unterhalb 1% liegt, erübrigen sich größere Meßreihen bei längeren Wellen. Neben einigen Kontrollmessungen für

Tabelle 4.

Drahtdurchmesser in Zweig 1, 2 und 3 = 0,1 mm, in Zweig 4 = 0,15 mm.
$d_1 = d_2 = 5$ mm, $l_1 = l_2 = 800$ mm.
$d_3 = 20$ mm,
$d_4 = 12$ mm.

λ m	l_3 Manganin mm	l_4 mm	l_3 Kupfer mm	R_3 Manganin Ohm	R_3 Kupfer Ohm	R_4 Ohm	L_3 cm	L_4 cm	F_R %	F_L %
46	110	335	220	13,7	0,031	13,63	725	714	−0,8	−1,5
	210	635	494	25,8	0,07	25,8	1350	1355	−0,27	+0,4
	310	850	673	38,1	0,095	39,1	1840	1810	+2,4	−1,7

geringere Frequenzen wurde vielmehr festgestellt, um wieviel die Meßgenauigkeit zurückgeht, wenn in Zweig 4 noch dickere Drähte als 0,15 mm eingespannt wurden. Für einen Draht von 0,2 mm Durchmesser ergab sich bei $l_3 = 110$ mm und $\lambda = 46$ m ein Fehler der Widerstandsmessung von $+3{,}5\%$ und ein Fehler der Selbstinduktionsbestimmung von -3%. Bei $\lambda = 75$ m war F_R noch $= 1{,}5\%$, $F_L = -3{,}3\%$, und bei $\lambda = 100$ m wurde F_R zu $+0{,}35\%$ und F_L zu $-3{,}5\%$ festgestellt. Stärkere Drähte in Zweig 4 ließen sich wegen des ungleichen Längenverhältnisses nicht mehr genau abgleichen. Man kann sich aber dadurch helfen, daß man auch in Zweig 3 dickere Drähte verwendet, doch ist dann annähernd gleiche Meßgenauigkeit für die Widerstände nur zu erzielen, wenn in Zweig 1 und 2 der Widerstand erhöht, d. h. wenn ein kleiner Phasenwinkel zwischen Brückenstrom und angelegter Hochfrequenzspannung angestrebt wird. Je dünner die Drähte, um so schwieriger gestaltet sich eine zuverlässige Kontaktgabe, wodurch sich die Anwendung der Brücke zur Widerstandsmessung bei noch höheren Frequenzen besonders erschwert. Es soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Anwendbarkeitsgrenze der Brückenmethode aufzusuchen.

Nachdem die Methode durch diese Versuche auf hohe Meßgenauigkeit auch bei ganz verschiedenen Drahtdurchmessern in Zweig 3 und 4 der Brücke eingestellt und geprüft worden war, wurde dazu übergegangen, den Widerstand von Eisendrähten im Bereich $\lambda = 40$ bis 1000 m zu messen. Insbesondere ist beabsichtigt, eine einwandfreie Klärung des Permeabilitätsverlaufs im Gebiet von 100 m Wellenlänge herbeizuführen, und auch die Feldstärkenabhängigkeit der Permeabilität bei diesen hohen Frequenzen näher zu untersuchen. Diese Messungen werden demnächst in anderem Zusammenhang behandelt werden.

IV. Zusammenfassung. Zur Messung des Widerstandes von Drähten wird die Wheatstonesche Brücke bis zu einer Wellenlänge von 45 m

mit einer neuen, empfindlichen Abgleichungsmethode zur Anwendung gebracht. Die Abgleichung wird dadurch kontrolliert, daß mit Hilfe eines Gegentaktaudions die Spannungen an den Brückenzweigen bezüglich Amplitude und Phase verglichen werden. Als wesentlicher Vorteil tritt hierbei in Erscheinung, daß in der Nähe des abgeglichenen Zustandes die Restausschläge des Nullinstruments von positiven zu negativen Werten übergehen, so daß nicht mehr auf ein Minimum eingestellt wird, sondern sich die richtige Nullage exakt ermittelt. Die Methode wird durch Messungen an Manganindrähten unter verschiedenen Bedingungen geprüft. Die Genauigkeit der Methode ist von der benutzten Drahtlänge und dem benutzten Drahtdurchmesser abhängig, doch läßt sich bis zur höchsten angewandten Frequenz der Widerstand im Mittel mit 0,5% und die Selbstinduktion mit 1% Genauigkeit bestimmen. Mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Widerstandsbestimmung an Genauigkeit zu, die Ermittlung der Induktivität dagegen ab, entsprechend der Größe des Phasenwinkels zwischen Brückenstrom und Brückenspannung.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rau, danke ich bestens für die Anregung zu dieser Arbeit, sein förderndes Interesse und für die Überlassung der Institutsmittel.

Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien von F. T. M. Namara eine Veröffentlichung (Rev. Scient. Instr. 2, 343, 1931) in der eine auf einem ähnlichen Prinzip beruhende Lösung vorgeschlagen und für Frequenzen bis zu 50000 Hertz angewandt wird.

Darmstadt, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, Juni 1931.

Zur korrespondenzmäßigen Behandlung der Linienbreite.

Von **L. Rosenfeld** in Kopenhagen und Lüttich.

(Eingegangen am 1. Juli 1931.)

Es wird die Term- und Linienbreite im Anschluß an das verfeinerte Korrespondenzverfahren von Heisenberg abgeleitet.

Einleitung. Vor kurzem[1]) wurde erneut darauf hingewiesen, daß die Diracsche Quantelungsmethode des Strahlungsfeldes wegen des Auftretens von paradoxalen Konsequenzen in den höheren Näherungen den Charakter einer exakten Behandlungsweise nicht beanspruchen könnte. Gleichzeitig wurde betont, daß die neue Heisenbergsche Methode[2]) zur Behandlung der Strahlungsprobleme als ein verfeinertes Korrespondenzverfahren anzusehen ist, das imstande ist, in wichtigen Fällen (Emission, Absorption, Dispersion) dieselben Dienste zu leisten wie die Diracsche Theorie. Bisher wurde nun das Problem der Strahlungsdämpfung nur auf Grund dieser letzteren Theorie behandelt[3]), wobei die eben erwähnten Paradoxien bei konsequenter Weiterführung des Rechenverfahrens unvermeidlich zum Vorschein kommen. Im Hinblick auf diesen Sachverhalt dürfte es vielleicht nicht ohne Interesse sein, die Wirksamkeit der Heisenbergschen Methode auch an diesem Beispiel zu illustrieren.

Die quantentheoretische Deutung der natürlichen Linienverbreiterung läßt sich bekanntlich darin zusammenfassen, daß 1. jedem Term eine Breite zugeschrieben werden muß; 2. die Breite einer Linie gleich der Summe der Breiten des Ausgangs- und des Endzustandes ist. Wie schon längst bemerkt[4]), lassen sich diese Gesetzmäßigkeiten mit Hilfe einfacher Korrespondenzbetrachtungen verstehen. Berechnet man zunächst klassisch die Form der Absorptionslinie, die vom Grundzustand zu einem bestimmten Zustand T führt, so stellt das Resultat nach korrespondenzmäßiger Umdeutung die Form des Terms T dar, da der Grundzustand scharf ist. Ferner wird durch den spektroskopischen Summensatz die Annahme nahegelegt,

---

[1]) L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **70**, 454, 1931.

[2]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **9**, 338, 1931.

[3]) P. A. M. Dirac, The principles of quantum mechanics, Oxford 1930, § 60; vgl. J. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 472, 1930. V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930; **65**, 18, 1930; vgl. auch V. Weisskopf, Ann. d. Phys. **9**, 23, 1921. L. Landau, ZS. f. Phys. **45**, 430, 1927; F. Bloch, Phys. ZS. **29**, 58, 1928.

[4]) Vgl. N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 150—152, 1923; N. Bohr, H. A. Kramers u. J. Slater, Phil. Mag. **67**, 794, 1924.

daß die verschiedenen Übergänge, welche eine beliebige Linie ausbilden, unabhängig voneinander erfolgen. Berechnet man auf Grund dieser Annahme und des eben gefundenen Ausdruckes für die Form der Terme die Gestalt der betrachteten Linie, so ergibt sich auf bekannte Weise[1]) das Summengesetz für die Linienbreite.

Wir zeigen jetzt, daß ein ähnlicher Gedankengang sich mit Hilfe der Heisenbergschen Methode formulieren läßt.

§ 1. Ansatz zur Behandlung nach der Heisenbergschen Methode. Wir betrachten ein Atom, dessen stationäre Zustände unter Vernachlässigung der Strahlung scharfen Energiewerten E_n und Eigenfrequenzen

$$\nu_{nl} = \frac{1}{h}(E_n - E_l)$$

entsprechen. Die Wahrscheinlichkeitsamplituden a_n für diese Zustände genügen den Differentialgleichungen

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}_n = \sum_l H_{nl}\, e^{2\pi i \nu_{nl} t}\, a_l, \tag{1}$$

wobei H_{nl} ein Matrixelement der Wechselwirkungsenergie zwischen Atom und Strahlungsfeld darstellt.

Zerlegen wir dieses Feld wie üblich in fortschreitende Wellen mit zyklischer Bedingung, so können wir schreiben:

$$-\frac{2\pi i}{h}H_{nl} = \beta \sum_{r,\lambda} \frac{\nu_{nl}}{\sqrt{\nu^{(r)}}} (\mathfrak{e}^{r,\lambda}\, \mathfrak{P}^r_{nl}) \left[b_{r,\lambda}\, e^{2\pi i \nu^{(r)} t} + b^{\dagger}_{r,\lambda}\, e^{-2\pi i \nu^{(r)} t}\right], \tag{2}$$

mit

$$\beta = \frac{2\pi}{h}\sqrt{\frac{h}{2L^3}}; \tag{3}$$

in diesen Formeln ist $\mathfrak{P}^r$ das mit dem räumlichen Phasenfaktor der r-ten Welle multiplizierte elektrische Moment des Atoms, während $b_{r,\lambda}$ und $\mathfrak{e}^{r,\lambda}$ Amplitude bzw. Polarisationsrichtung der Welle von der Frequenz $\nu^{(r)}$ und Polarisation λ ($\lambda = 1, 2$) bezeichnen. Die q-Zahlen $b_{r,\lambda}$, $b^{\dagger}_{r,\lambda}$ sind mit den Anzahl- und Phasenvariablen durch die gewöhnlichen Beziehungen

$$b_{r,\lambda} = N^{1/2}_{r,\lambda} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_{r,\lambda}}, \quad b^{\dagger}_{r,\lambda} = e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_{r,\lambda}} N^{1/2}_{r,\lambda} \tag{4}$$

verknüpft.

Was die Phasen $\Theta_{r,\lambda}$ betrifft, so sind sie bei „natürlicher" Strahlung unbestimmt und alle physikalisch sinnvollen Größen müssen von ihnen

[1]) Vgl. V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 55—57, 1930.

unabhängig sein. Beschränken wir uns auf Größen, die höchstens linear in bezug auf die Strahlungsdichte sind, so kommen wir zu folgender allgemeinen Vorschrift: alle in den Rechnungen vorkommenden Ausdrücke, welche in den Amplituden quadratische Faktoren der Gestalt $b_{r,\lambda}\, b_{s,\mu}$, $b_{r,\lambda}\, b^{\dagger}_{s,\mu}$, $b^{\dagger}_{r,\lambda}\, b_{s,\mu}$ oder $b^{\dagger}_{r,\lambda}\, b^{\dagger}_{s,\mu}$ enthalten, sind durch ihre Phasenmittelwerte zu ersetzen. In der q-Zahlsprache bedeutet dies aber, daß nur die in bezug auf die $N_{r,\lambda}$ diagonalen Glieder zu berücksichtigen sind. Nach (4) sind also alle Faktoren der angegebenen Form gleich Null zu setzen, mit Ausnahme von

$$\left.\begin{aligned} b_{r,\lambda}\, b^{\dagger}_{r,\lambda} &= N_{r,\lambda}, \\ b^{\dagger}_{r,\lambda}\, b_{r,\lambda} &= N_{r,\lambda} + 1. \end{aligned}\right\} \tag{4'}$$

§ 2. Näherungslösung. Wir wollen uns jetzt (da es uns nur auf das Prinzipielle ankommt) auf die einfachste Annahme beschränken, daß nur der Übergang von einem einzigen Term, den wir E_1 nennen wollen, zum Grundterm E_0 mit merklicher Intensität vorkommt; d. h. wir vernachlässigen alle Matrixelemente $\mathfrak{P}^{r}_{nl}$ außer $\mathfrak{P}^{r}_{01} = \mathfrak{P}^{r\,*}_{10}$. Schreiben wir noch zur Abkürzung ν_0 statt ν_{10}, so reduziert sich das Gleichungssystem (1) mit Rücksicht auf (2) auf:

$$\dot{a}_0 = -\beta \sum_{r,\lambda} \frac{\nu_0}{\sqrt{\nu^{(r)}}} (e^{r,\lambda}\, \mathfrak{P}^{r}_{01}) \left[b_{r,\lambda}\, e^{2\pi i (\nu^{(r)} - \nu_0) t} + b^{\dagger}_{r,\lambda}\, e^{-2\pi i (\nu^{(r)} + \nu_0) t} \right] a_1, \tag{5}$$

$$\dot{a}_1 = \beta \sum_{r,\lambda} \frac{\nu_0}{\sqrt{\nu^{(r)}}} (e^{r,\lambda}\, \mathfrak{P}^{r}_{01})^{*} \left[b_{r,\lambda}\, e^{2\pi i (\nu^{(r)} + \nu_0) t} + b^{\dagger}_{r,\lambda}\, e^{-2\pi i (\nu^{(r)} - \nu_0) t} \right] a_0. \tag{6}$$

Als Anfangsbedingungen wählen wir $a_1 = 1$, $a_0 = 0$, d. h. es gibt am Anfang ein angeregtes Atom. Die Gleichungen (5), (6) sollen dann den Übergang des Atoms zum Grundniveau unter spontaner und erzwungener Ausstrahlung beschreiben. Für diesen Prozeß erwarten wir eine Lösung von der Gestalt

$$a_1 = e^{-2\pi \Gamma t}. \tag{7}$$

Wir wollen jetzt verifizieren, daß ein Ansatz der Form (7) die Gleichungen (5) und (6) unter den angenommenen Anfangsbedingungen tatsächlich befriedigt; gleichzeitig wird sich der Wert von Γ als Funktion der Atomparameter ergeben.

Zunächst ergibt nach Einsetzen von (7) die Integration von (5):

$$a_0 = -\beta \sum_{r,\lambda} \frac{\nu_0}{\sqrt{\nu^{(r)}}} (e^{r,\lambda}\, \mathfrak{P}^{r}_{01}) \left\{ b_{r,\lambda} \frac{e^{2\pi i t [(\nu^{(r)} - \nu_0) + i\Gamma]} - 1}{2\pi i [(\nu^{(r)} - \nu_0) + i\Gamma]} - b^{\dagger}_{r,\lambda} \frac{e^{-2\pi i t [(\nu^{(r)} + \nu_0) - i\Gamma]} - 1}{2\pi i [(\nu^{(r)} + \nu_0) - i\Gamma]} \right\};$$

setzen wir jetzt diesen Wert von a_0 in die rechte Seite von (6) ein, wobei natürlich überall auf die Reihenfolge der Faktoren zu achten ist, und berücksichtigen wir die Vorschrift über die Phasenmittlung, so wird Gleichung (6):

$$2\pi\Gamma = \beta^2 \sum_{r,\lambda} \frac{\nu_0^2}{\nu^{(r)}} (N_{r,\lambda}+1) \,|(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\mathfrak{P}^r_{01})|^2 \cdot \frac{1-e^{-2\pi i t[(\nu^{(r)}-\nu_0)+i\Gamma]}}{2\pi i[(\nu^{(r)}-\nu_0)+i\Gamma]}$$

$$- \beta^2 \sum_{r,\lambda} \frac{\nu_0^2}{\nu^{(r)}} N_{r,\lambda} \,|(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\mathfrak{P}^r_{01})|^2 \cdot \frac{1-e^{2\pi i t[(\nu^{(r)}+\nu_0)-i\Gamma]}}{2\pi i[(\nu^{(r)}+\nu_0)-i\Gamma]}. \qquad (8)$$

Ersetzen wir nun die Summation über r, λ durch eine Integration, so haben wir zunächst den Dichtefaktor $\frac{L^3}{c^3}\nu^2 d\nu\, d\Omega$ einzuführen. Nehmen wir ferner an, daß die ursprünglich vorhandene Strahlung unpolarisiert und isotrop mit der Dichte $\varrho(\nu)$ verteilt ist, so haben wir ferner $N_{r,\lambda}$ durch $\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\varrho(\nu)$ zu ersetzen.

Wegen des Retardierungsfaktors in $|(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\mathfrak{P}^r_{01})|^2$ ist das erste Integral über ν,

$$\int_0^\infty \left(\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\varrho(\nu)+1\right)\nu\, d\nu\, |(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\mathfrak{P}^r_{01})|^2 \frac{1-e^{-2\pi i t[(\nu-\nu_0)+i\Gamma]}}{2\pi i[(\nu-\nu_0)+i\Gamma]},$$

konvergent[1]) und darf somit nach einer bekannten Überlegung[1]) [2]) näherungsweise ersetzt werden durch

$$\left(\frac{c^3}{8\pi h\nu_0^3}\varrho(\nu_0)+1\right)\nu_0 |(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\mathfrak{P}_{01})|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1-e^{-2\pi i t[(\nu-\nu_0)+i\Gamma]}}{2\pi i[(\nu-\nu_0)+i\Gamma]} d\nu,$$

wo $\mathfrak{P}_{01}$ das Matrixelement des elektrischen Moments bezeichnet. Das letzte Integral beträgt[2]) $^1/_2$; ferner liefert die Richtungsintegration

$$\int d\Omega \sum_\lambda |(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\mathfrak{P}_{01})|^2 = 2\pi|\mathfrak{P}_{01}|^2 \int_{-1}^{+1}(1-\xi^2)\,d\xi = \frac{8\pi}{3}|\mathfrak{P}_{01}|^2.$$

Andererseits ist das zweite Integral in (8) gegen das erste zu vernachlässigen. Wenn man noch (3) beachtet, ergibt sich also schließlich aus (8):

$$\Gamma = \frac{4\pi^2}{3hc^3}\nu_0^3\left(\frac{c^3}{8\pi h\nu_0^3}\varrho(\nu_0)+1\right)|\mathfrak{P}_{01}|^2, \qquad (9)$$

[1]) Vgl. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 719, 1927.
[2]) Vgl. V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 63—64, 1930.

oder auch, wenn man die Einsteinschen Koeffizienten[1])

$$\left.\begin{aligned} A_{01} &= \frac{16\pi^3 \nu_0^3}{3hc^3} |\mathfrak{P}_{01}|^2, \\ B_{01} &= \frac{c^3}{8\pi h \nu_0^3} A_{01} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

einführt,

$$\gamma = 4\pi \Gamma = A_{01} + B_{01} \varrho(\nu_0). \tag{11}$$

Es ist wesentlich, zu bemerken, daß aus Formel (11) (wie auch in allen anderen nach der Heisenbergschen Methode behandelten Fällen) jeder explizite Bezug auf die Lichtquantenvorstellung verschwunden ist. Man sieht also, daß in dieser Behandlungsweise die Quantelung der Strahlungsamplituden einfach die Berücksichtigung der spontanen Strahlungsprozesse ermöglicht, während der Anschluß an die klassische Theorie im Sinne des Korrespondenzarguments von dieser Quantelung unabhängig ist, wodurch die Abwesenheit jeder Paradoxie der anfangs erwähnten Art gewährleistet wird.

§ 3. Term- und Linienbreite. Aus Formeln (7) und (11) folgt nun ohne weiteres die Deutung von A_{01}, B_{01} als Übergangswahrscheinlichkeiten, und von γ als reziproke Lebensdauer oder Breite des Zustandes E_1, entsprechend der einfachen Korrespondenzauffassung. Die Rechnung des vorigen Paragraphen stellt also eine Ableitung dieser letzteren aus der Schrödingerschen Gleichung dar, mit Hilfe der Heisenbergschen Methode. Der Wert (11) von γ stimmt natürlich mit dem aus den anderen Theorien abgeleiteten überein. Gewöhnlich bezeichnet man als natürliche Breite diejenige, welche nur durch spontane Ausstrahlung, d. h. für $\varrho(\nu_0) = 0$ hervorgerufen wird.

Wie schon erwähnt, ist die Größe γ auch die Breite der Linie $E_1 \to E_0$. In dem allgemeineren Falle, wo mehrere angeregte Zustände E_n $(n = 1, 2, \ldots)$ vorhanden sind, bekommt man in nullter Näherung für die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsamplituden

$$a_n = \mathring{a}_n e^{-\frac{1}{2}\gamma_n t}, \tag{12}$$

wo die Breiten γ_n gleich sind den Summen der Übergangswahrscheinlichkeiten vom betrachteten Niveau zu allen tieferen:

$$\gamma_n = \sum_{\substack{m \\ (E_m < E_n)}} A_{nm}.$$

[1]) Man beachte, daß das Moment $\mathfrak{P}$ in Heavisideschen Einheiten ausgedrückt ist.

An Hand der Formel (12) läßt sich nun die Frage der Linienbreite im allgemeinen Falle ohne weitere Annahme erledigen. Gemäß der Korrespondenzmethode ist nämlich in erster Näherung die Intensität der dem Übergang $E_n \to E_m$ entsprechenden Strahlung gleich der klassisch berechneten Ausstrahlung eines Dipols mit der Amplitude

$$a_n a_m^* \mathfrak{P}_{nm} e^{2\pi i \nu_{nm} t} = \dot{a}_n \dot{a}_m^* \mathfrak{P}_{nm} e^{2\pi i \nu_{nm} t - \frac{1}{2}(\gamma_n + \gamma_m) t};$$

die Spektralverteilung der letzteren ist aber bekanntlich gegeben durch

$$I(\nu) \sim |\mathfrak{P}_{nm}|^2 \frac{1}{\frac{1}{4}(\gamma_n + \gamma_m)^2 + [2\pi(\nu - \nu_{nm})]^2};$$

daraus folgt die Deutung der Summe

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_m$$

als Breite der betrachteten Linie.

Professor Bohr danke ich herzlich für viele anregende Diskussionen.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, Juni 1931.

Berichtigung

zu der Arbeit: Thermodynamische Studien[1]) von A. Press.

S. 486, letzte Zeile, lies $(\gamma - 1)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_v \ll v$ statt $(p-1)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_v \ll v$. Durch Differentiation von Gleichung (17) nach $\left(\frac{\partial}{\partial E}\right)_v$ erhalten wir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_v \left\{v + (\gamma - 1)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_v\right\} = (\gamma - 1),$$

woraus obiges folgt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **69**, 483, 1931.

(Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Ges.)

Kathodenzerstäubung in Quecksilberdampf bei sehr geringen Drucken.

Von **Konrad Meyer** in Berlin-Reinickendorf und **A. Güntherschulze** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1931.)

Die an 16 Metallen bei Spannungen bis 10000 Volt durchgeführten Versuche ergaben folgendes: 1. Ist der Quecksilberdampfdruck kleiner als 0,005 mm, entsprechend einer Verdampfungstemperatur von 35° C, so ist die zerstäubte Menge Q vom Dampfdruck bei den Abmessungen der benutzten Apparatur unabhängig. — 2. Q steigt anfangs proportional der Spannung, später langsamer. Bei 10000 Volt ist die Steigung nur noch ein Zehntel von der bei Null Volt. — 3. Bei neun Metallen ist der Quotient Q/A (A = Atomgewicht) bei gegebener Spannung sehr genau der gleiche. Das heißt, es wird stets die gleiche Menge Atome unabhängig vom Material der Kathode zerstäubt, und zwar bringt bei 1000 Volt ein Quecksilberion etwa ein Atom zur Verdampfung. Eine Abhängigkeit der Zerstäubung von der Verdampfungswärme besteht nicht. — 4. Bei den übrigen sieben Metallen ergibt sich dieser Zusammenhang nicht. Als Ursache wird die Amalgamierung der Metalle vermutet. Die zerstäubten Mengen übertreffen hier die aus Ziffer 3 folgenden Werte um so mehr und die Streuung der Einzelversuche wird um so größer, je stärker die Metalle amalgamieren.

Die vorliegende Abhandlung ist eine Fortsetzung der von den Verfassern im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit über „Kathodenzerstäubung bei sehr geringen Gasdrucken“[1]). Bei den damals durchgeführten Versuchen war das stoßende Ion (He, Ne, Ar, H_2, N_2) stets wesentlich leichter als das Atom der zerstäubenden Kathode (Cu und Ag). Bei den vorliegenden Versuchen sollte dieses Verhältnis umgekehrt werden. Dies gelingt dadurch, daß man als stoßendes Ion Quecksilber nimmt. Als Kathode wurden verwendet: Be, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt.

Aus den in der oben erwähnten Arbeit[1]) ausführlich mitgeteilten Gründen mußte ebenfalls mit einer Glühkathodenentladung und bei sehr kleinen Drucken gearbeitet werden. Es war jedoch von vornherein zu erwarten, daß der Dampfdruck, bei welchem keine Verringerung der Zerstäubung durch Reflexion der Atome des zerstäubenden Metalls infolge von Zusammenstößen mit den Hg-Atomen stattfindet, noch wesentlich niedriger liegen würde, als bei den Versuchen mit Ar, H_2, N_2, Ne, He, da wegen der großen Masse der Hg-Atome wesentlich weniger zentrale Stöße

[1]) A. Güntherschulze u. Konrad Meyer, ZS. f. Phys. **62**, 607, 1930.

nötig sind, um das die Kathode verlassende Metallatom zu bremsen und wieder in Richtung auf die Kathoden zu beschleunigen.

Die Durchführung der Versuche wurde in etwas anderer Weise vorgenommen als früher. Da bei Anwesenheit flüssigen Quecksilbers im Entladungsgefäß der Dampfdruck des Quecksilbers eine Funktion der Temperatur ist, mußten die Versuche im Thermostaten durchgeführt werden. Dagegen war ein Nachfüllen, wie das bei Gasen, die während der Zerstäubung aufgezehrt werden, erforderlich ist (z. B. bei Helium), nicht nötig. Es erschien daher vorteilhafter, das fertige Rohr von der Pumpapparatur abzuschmelzen. Auch der Aufbau der Rohre wurde etwas geändert. Die Notwendigkeit, die Versuche in einem Thermostaten durchzuführen, erschwerte die Anwendung der Federwage im Versuchsrohr so sehr, daß dazu übergegangen wurde, für jeden Versuch ein neues Rohr zu verwenden. Die Konstruktion wurde vereinfacht und das ganze Rohr etwas verkleinert, so daß der Kostenaufwand für einen Meßpunkt nicht wesentlich höher wurde als nach der früher verwendeten Methode. Dafür war es jetzt möglich, genauer zu wägen, als dies mit der Federwaage möglich war und außerdem war die Gefahr, daß die Kathodenplatte die Glaswand berührte, was bei der früheren Ausführung bei höheren Spannungen häufig zu Störungen Anlaß gab, durch die starre Befestigung der Kathodenplatte beseitigt, so daß Versuche bis 10000 Volt durchgeführt werden konnten. Der Durchmesser der Kathode betrug 4,5 cm. Bei Be, Si, Mn, Zr wurden kleinere, seitlich durch Glimmerblättchen abgeschirmte Kathoden benutzt.

Die Versuchsanordnung. Der Aufbau der Röhre war im Prinzip ganz der gleiche wie bei den früheren Versuchen (Fig. 1). Die Kathode, die aus einem mit einer Bariumverbindung überzogenen, halskrausenförmig gefalteten Nickelband bestand, war von einer zylindrischen Anode aus Nickelblech von 20 cm Breite umgeben. In etwa 2 cm Entfernung befand sich die Zerstäubungskathode, die bei den meisten Versuchen aus einer Scheibe bestand, die an drei Stellen kleine Lappen hatte, die nach oben gebogen zum Befestigen der Scheibe an der Haltevorrichtung dienten (Fig. 2). Diese bestand lediglich aus drei kräftigen Stahlfedern, die an einem in dem Glasfuß steckenden kräftigen Nickelstab angeschweißt waren. Durch diesen (von Weinreich entwickelten) Aufbau war die Platte starr im Rohr befestigt, so daß sie auch bei Erschütterungen nicht mit der Glaswand in Berührung kommen und doch leicht vor und nach dem Versuch zur genauen Wägung aus der Haltevorrichtung herausgenommen werden konnte. Vorversuche zeigten, daß man bei dieser Anordnung auf die

Glimmerscheibe verzichten konnte, denn da nun die Platte fest im Rohr stand, konnte der Abstand von der Glaswand so klein gehalten werden, daß die Entladung nicht herumgreifen konnte.

Die Versuche wurden in einem Ölbad durchgeführt, das je nach Bedarf elektrisch geheizt oder durch Kupferrohre, durch die kaltes Leitungswasser floß, gekühlt wurde. Die Schaltung (Fig. 3) war die gleiche wie bei

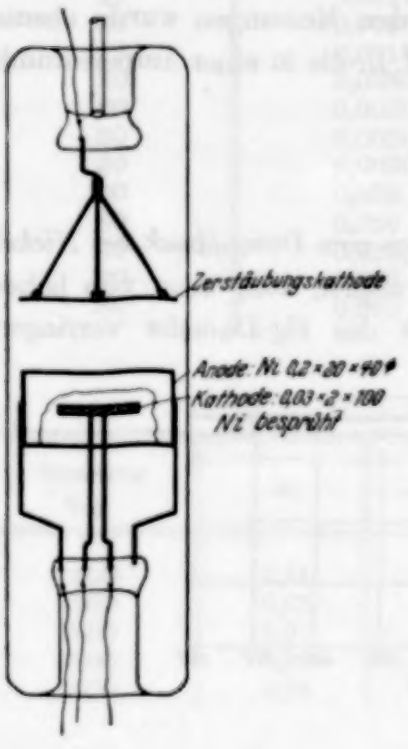


Fig. 1.

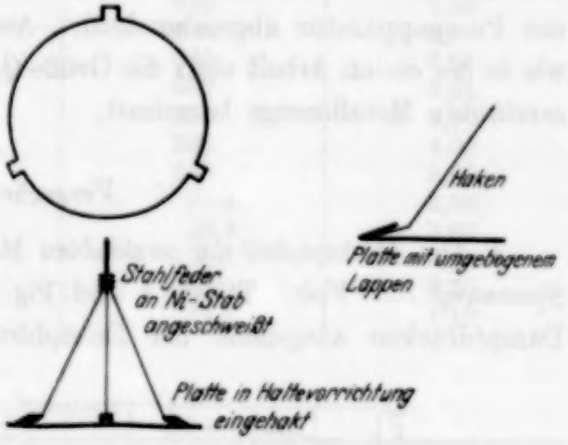


Fig. 2.

den früheren Versuchen. Die Glühkathode wurde durch Wechselstrom von etwa 5,5 Amp. auf etwa 1000° abs. geheizt. Die Zerstäubungsspannung und der Ionenstrom wurden wie früher während der Versuche sorgfältig konstant gehalten.

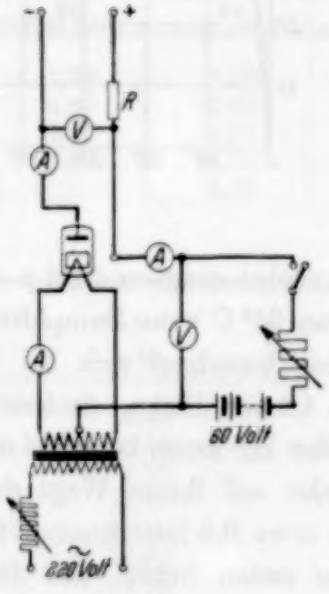


Fig. 3.

Die Vorbereitung der einzelnen Versuche war die folgende: Wägung der Zerstäubungskathode und Befestigung in der Haltevorrichtung, Zusammenblasen und Aufsetzen des Rohres auf die Pumpe, Ausheizen $1^1/_2$ Stunden auf 400° C, kräftiges Glühen der Anode und vorsichtiges Glühen der Zerstäubungskathode (damit kein Gewichtsverlust durch Verdampfen

des Materials auftrat) durch hochfrequente Wirbelströme, Entgasen des ganzen Rohres und Formieren der Kathode durch Einschalten der Hauptentladung zwischen Anode und Kathode (1 bis 3 Amp., etwa 20 Volt), Belasten der als Anode geschalteten Zerstäubungskathode. Die Fortschritte der Entgasung konnten, da die Rohre ja nicht mit einem permanenten Gas, sondern mit Hg gefüllt waren, mit einem Mac Leodschen Manometer verfolgt werden. Bei bestem Hochvakuum wurden die Rohre dann von der Pumpapparatur abgeschmolzen. Aus den Messungen wurde ebenso wie in der ersten Arbeit stets die Größe Q, d. h. die in einer Amperestunde zerstäubte Metallmenge berechnet.

Versuche.

I. Die Abhängigkeit der zerstäubten Menge vom Dampfdruck bei Nickel. Spannung 1000 Volt. Tabelle 1 und Fig. 4 zeigen, daß, wenn von hohen Dampfdrucken ausgehend der Dampfdruck des Hg-Dampfes verringert

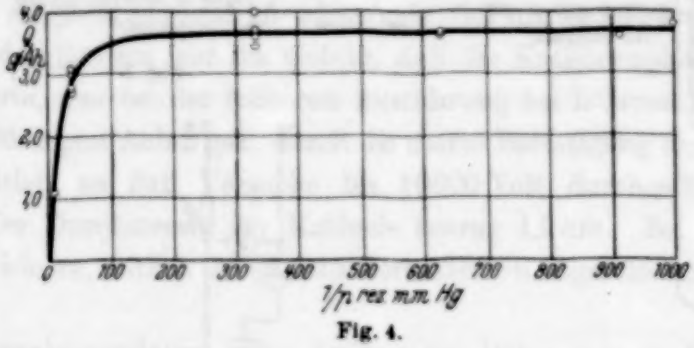


Fig. 4.

wird, Q zunächst steigt und bei $p = 0{,}005$ mm entsprechend einer Hg-Temperatur von 35° C vom Dampfdruck unabhängig wird. Für die benutzte Stromdichte berechnet sich bei 1000 Volt ein Langmuirscher Dunkelraum von 4,4 mm Dicke. Andererseits ist die gaskinetische freie Weglänge der schnellen Hg-Ionen bei 0,005 mm Druck und 35° C 7 mm. Die Kationen erleiden also auf ihrem Wege durch den Langmuirschen Dunkelraum im Mittel etwa 0,6 Zusammenstöße. Es zeigt sich also auch hier, ebenso wie in der ersten Arbeit, daß die Unabhängigkeit der Zerstäubung vom Druck schon bei höheren Drucken vorhanden ist, als nach den einfachen gaskinetischen Stoßgesetzen angenommen werden sollte. An anderer Stelle wird gezeigt werden, daß diese gaskinetischen Stoßgesetze für schnelle Kationen nicht im entferntesten gelten.

Die folgenden Versuche wurden stets bei Temperaturen des Bades ausgeführt, die wesentlich unter 35° C lagen.

Tabelle 1.

Zerstäubung einer Nickelkathode in Hg-Dampf in Abhängigkeit vom Druck. Spannung 1000 Volt. Stromstärke 10 mA, *Versuchsdauer 60 Minuten.*

Temperatur °C	p mm Hg	$1/p$ $\frac{1}{\text{mm Hg}}$	Q g/Ah.
17	0,0010	1000	3,80
18	0,0011	910	3,58
22	0,0016	625	3,60
22	0,0016	625	3,64
30	0,0030	333	3,44
30	0,0030	333	3,70
30	0,0030	333	4,00
30	0,0030	333	3,60
60	0,026	38,4	2,80
60	0,026	38,4	3,00
60	0,026	38,4	3,10
60	0,026	38,4	2,70
80	0,091	11,1	1,10

Tabelle 2.

Spannung Volt	Ni	Q g/Ah.			
		W	Mo	Fe	Al
500	2,51	3,63	1,73	1,30	0,54
1000	3,65	8,25	3,92	2,31	1,07
2000	6,07	13,24	6,82	4,04	1,62
3000	7,80	—	8,85	5,60	2,35
4000	9,25	—	11,1	6,70	—

Ta

Spannung Volt	Q g/Ah.
500	3,40
850	5,92
1 000	7,59
1 500	11,18
2 000	13,02
3 000	16,80
4 000	19,78
6 000	25,20
10 000	30,40

Tabelle 1 gibt zugleich ein Bild der unvermeidlichen, durch die Schwierigkeit der Versuche bedingten, relativ großen Streuungen der Versuche. Die immer wiederholten Bemühungen, diese Streuung zu verringern, waren nur von geringem Erfolg begleitet. Es wurde deshalb ver-

sucht, sie durch Häufung der Versuchspunkte und Mittelnehmen möglichst herunterzudrücken.

11. Die Abhängigkeit der zerstäubten Menge Q von der Spannung bei verschiedenen Metallen. Tabelle 2 und Fig. 5 und 6 enthalten die Ergebnisse der Versuche, bei denen die Stromstärke in der Regel 10 mA

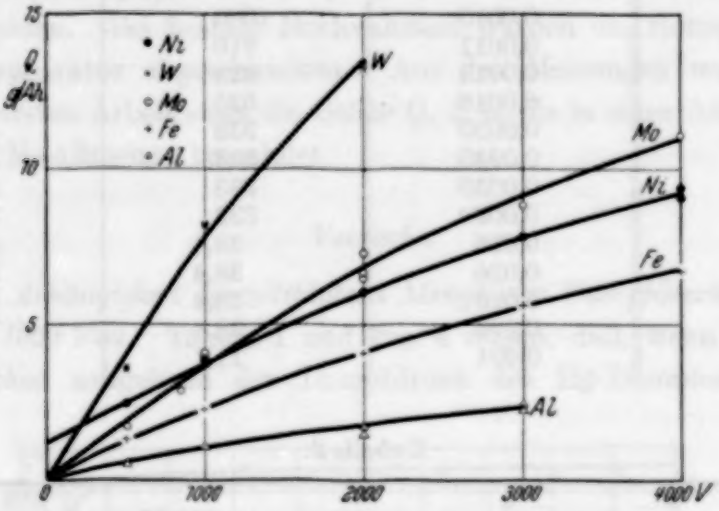


Fig. 5.

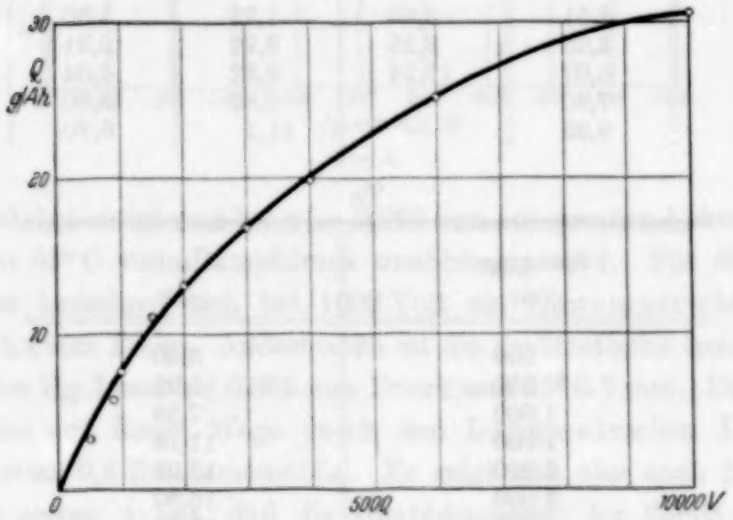


Fig. 6.

und der Dampfdruck $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ mm, entsprechend 18° C betrug. Die Werte sind größtenteils Mittel aus mehreren Versuchen.

Fig. 5 zeigt, daß die Kurven mit Ausnahme von Ni, wo offenbar eine nicht auffindbare Störung vorlag, typisch den gleichen Verlauf haben. Anfänglich steigt Q proportional U an, später etwas langsamer. Dieses

verzögerte Steigen setzt sich ganz regelmäßig bis 10000 Volt fort, wie Fig 6 zeigt. Die Krümmung ist bei den einzelnen Kurven nahezu gleich. Durch Änderung des Ordinatenmaßstabes lassen sie sich nahezu zur Deckung bringen. Das gilt auch für die Ni-Kurve, wenn man ihren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse als Nullpunkt ansieht. Bei Tantal sinkt dQ/dU, d. h. die Zunahme der Zerstäubung pro Volt Spannungszunahme von 0,008 bei 0 Volt auf 0,0008, also den zehnten Teil bei 10000 Volt.

Der gleiche Kurvenverlauf wie in Fig. 5 und 6 war in der ersten Arbeit für Ag in einer Anzahl verschiedener Gase gefunden worden. Er scheint ganz allgemein zu gelten.

III. Abhängigkeit der zerstäubten Menge Q vom zerstäubenden Material. Nachdem erkannt worden war, daß die Kathodenzerstäubung ein Verdampfungsvorgang ist, wurde alsbald in der Literatur die Vermutung geäußert, daß die unter gleichen Umständen zerstäubte Anzahl Atome, also der Ausdruck Q/A, wo A das Atomgewicht des zerstäubenden Metalls ist, der atomaren Verdampfungswärme der Metalle proportional sei. Ein gewisser Zusammenhang schien nach den Versuchen vorzuliegen. Die zahlreichen Abweichungen wurden darauf geschoben, daß eine ursprünglich vorhandene, oder während der Versuche sich mit Hilfe von Sauerstoffresten bildende, aber alsbald wieder zerstäubte Oxydschicht die Ergebnisse gefälscht habe, denn Oxydschichten zerstäuben viel langsamer, als reine metallische Oberflächen. Auch die in dieser Untersuchung beschriebenen Versuche wurden in der Erwartung unternommen, einen derartigen Zusammenhang zu finden. Die zu diesem Zweck zusammengestellten Werte der Tabelle 4 sind den Kurven der Fig. 6 entnommen. Zur Ergänzung wurden noch Zr, Mn und Si nur bei 1000 Volt untersucht. Die Einzelergebnisse für diese drei Metalle finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 4 zeigt nun einen erstaunlichen, durchaus nicht erwarteten Zusammenhang: Q/A ist bei allen neun Metallen der Tabelle 4 so konstant, daß von einem Zufall wohl nicht mehr gesprochen werden kann. λ dagegen ist, soweit es vorliegt, durchaus nicht konstant, sondern ändert sich fast im Verhältnis 1 : 5. Der in Tabelle 4 aufgedeckte gesetzmäßige Zusammenhang besagt: Bei gegebener Aufprallenergie der Quecksilberionen wird unabhängig von der Art und Verdampfungswärme des Metalles stets die gleiche Anzahl Atome zerstäubt.

Bereits 1904 hatten Holborn und Austin[1]) die Kathodenzerstäubung als eine Art elektrolytischen Vorganges angesehen. Sie glaubten nach-

[1]) L. Holborn u. L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4**, 101, 1904.

weisen zu können, daß die zerstäubte Menge, geteilt durch das Äquivalentgewicht eine Konstante sei, eine Annahme, die nur durch Einführung sehr gezwungener Wertigkeiten verschiedener Metalle und Zulassung großer

Tabelle 3.

Spannung stets 1000 Volt.

Versuchsdauer Min.	Stromstärke mA	Versuchstemperatur °C	Q g/Ah.
		1. Si.	
60	5	11	1,62
60	5	11	1,98
60	10	11	0,32
60	5	12	0,96
60	5	12	1,24
60	5	11	1,20
60	5	13	0,68
120	5	12	0,93
		Mittel	1,12
		2. Mn.	
60	2,5	13	2,00
60	2,0	12	1,10
60	2,0	12	2,50
60	2,0	13	3,40
		Mittel	2,25
		3. Zr.	
30	3	13	3,20
30	2	14	3,60
20	5	14	2,88
60	2	12	4,20
60	2	13	3,05
		Mittel	3,39

Tabelle 4.

Metall	Q g/Ah.	A	Q/A	Abweichung vom Mittel %	λ [1] kcal/g Atom
Al	1,07	26,97	$39{,}7 \cdot 10^{-3}$	− 1,6	48
Si	1,12	28,06	39,8	− 1,4	44
Mn	2,25	54,93	40,9	+ 1,3	—
Fe	2,31	55,84	41,4	+ 2,6	113
Ni	2,40	58,69	40,9	+ 1,3	—
Zr	3,39	91,22	37,2	− 7,8	—
Mo	3,92	96,0	40,9	+ 1,3	177
Ta	7,40	181,36	40,8	+ 1,1	—
W	7,65	184,0	41,6	+ 3,1	218
		Mittel	40,36	± 2,4	—

[1]) Nach Landolt-Börnstein.

Tabelle 5.

Spannung stets 1000 Volt.

Versuchsdauer Min.	Stromstärke mA	Temperatur °C	Q g/Ah.
		1. Be.	
60	5	15	0,31
30	10	15	0,31
60	10	13	0,59
120	5	13	0,59
120	5	13	0,34
		Mittel	0,428
		2. Co.	
30	10	16	3,54
30	5	14	3,84
30	10	13	2,72
60	5	12	3,76
60	5	12	3,32
		Mittel	3,44
		3. Cr.	
30	2	12	2,60
30	10	14	3,50
30	5	12	3,96
30	5	12	3,88
		Mittel	3,49
		4. Pd.	
30	5	12	12,44
20	5	13	8,40
		Mittel	10,42
		5. Pt.	
20	5	14	12,90
20	5	13	15,90
20	5	13	21,42
30	5	12	12,80
		Mittel	15,76
		6. Cu.	
25	5	16	7,12
30	5	11	6,76
30	5	11	6,80
		Mittel	6,89
		7. Ag.	
30	5	14,5	15,40
20	2	12	9,30
30	2,5	12	19,44
30	5	13	37,72
		Mittel	20,47

prozentualer Abweichungen sich einigermaßen belegen ließ. Wurde die normale elektrochemische Wertigkeit eingesetzt und Innehaltung der aus den Versuchen folgenden Fehlergrenzen gefordert, so verschwand diese Gesetzmäßigkeit vollkommen. Mit dieser Annahme von Holborn und Austin hat die Gesetzmäßigkeit der Tabelle 4 nichts zu tun. Die Gesetzmäßigkeit $Q/A = \text{Const.}$, die keinerlei besondere Annahmen enthält, stimmt mit einer Genauigkeit, die weit innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt, in einem Bereich, dessen äußerste Werte sich wie 1 : 7 verhalten.

Tabelle 6.

Metall	Q g/Ah.	A	Q/A	λ kcal/g Atom
Be	0,428	9,02	$47{,}5 \cdot 10^{-3}$	—
Co	3,44	58,97	58,4	—
Cr	3,49	52,01	67,1	—
Cu	6,89	63,57	108	50,8
Pd	10,42	106,7	97,5	45
Pt	15,76	195,2	80,7	127
Ag	20,47	107,88	190	45

Andererseits wurde aber eine Anzahl Metalle gefunden, bei denen die Gesetzmäßigkeit zweifellos nicht gilt. Sie finden sich in den folgenden Tabellen 5 und 6. Es ist nun sehr interessant, daß erstens sämtliche in der Tabelle 6 aufgeführten Metalle einen größeren Wert für Q/A ergeben, als die Metalle der Tabelle 4. Sie sind in Tabelle 6 nach steigendem Q/A zusammengestellt. Zweitens amalgamieren alle diese Metalle und nach Tabelle 6 scheint Q/A um so größer zu sein, je stärker die Amalgamierung ist. Bei Be und Co ist die Amalgamierung kaum feststellbar und Q/A liegt noch dem Q/A-Werte der Tabelle 4 sehr nahe. Die Einzelwerte streuen bei Be und Co noch in den Q/A-Wert der Tabelle 4 hinein. Bei Silber ist die Amalgamierung am stärksten und der Q/A-Wert dementsprechend am größten. Auch daß die Streuung bei Silber in Tabelle 5 so außerordentlich groß ist, während in der ersten Untersuchung bei Silber in permanenten Gasen keinerlei besondere Streuung gefunden wurde, wird durch die von Versuch zu Versuch wechselnde Stärke des Quecksilberbelages der Silberoberfläche erklärt.

Daß die Kathodenzerstäubung durch Amalgamierung vergrößert wird, erscheint durchaus plausibel. Das auf der Oberfläche befindliche, die Atome des Kathodenmetalles gelöst enthaltende Quecksilber hat einen so großen Dampfdruck, daß es schon die geringste Temperaturerhöhung zur Verdampfung bringt. Erfolgt diese Verdampfung durch einen Kationen-

stoß turbulent, so werden die gelösten Atome des Kathodenmetalles mitgerissen.

Demnach bilden die Werte der Tabelle 6 durchaus keinen Einwand gegen die Gesetzmäßigkeit der Tabelle 4, sondern beruhen auf einer wohlbegründeten Abweichung.

Trotzdem sollen diese Gesetzmäßigkeiten zunächst unter Vorbehalt ihrer Bestätigung durch weitere Versuche gegeben werden.

Es sind weitere Versuche mit schweren Edelgasen, wie Kr und Xe geplant, um festzustellen, ob die gefundene Gesetzmäßigkeit auch bei den Metallen der Tabelle 5 vorhanden ist, wenn eine Amalgamierung ausgeschlossen wird.

Daß die Verdampfungswärme der Metalle bei der Kathodenzerstäubung nicht maßgebend ist, läßt sich dadurch erklären, daß die zur Kathodenzerstäubung nötige Aufprallenergie der Größenordnung nach das 1000fache der Verdampfungswärme ist, woraus folgt, daß der Vorgang energetisch doch von einer normalen Verdampfung weit verschieden ist.

Weshalb jedoch nun gerade stets die gleiche Anzahl Atome, unabhängig von ihrer Größe und ihrer gegenseitigen Bindung, zerstäubt wird, bedarf noch einer näheren theoretischen Begründung. Werden die Quecksilberionen als einwertig angenommen und der geringfügige bei Quecksilber noch nicht bekannte Bruchteil des Gesamtstromes, der nicht durch Quecksilberionen, sondern durch abgelöste Elektronen transportiert wird, vernachlässigt, so gilt für die Zahl N der von einem Quecksilberion zerstäubten Atome

$$N = \frac{Q}{A} \cdot 2{,}68 \cdot 10^{-2}.$$

Damit ergibt sich für das bis zu den höchsten Spannungen untersuchte Ta der Zusammenhang der Tabelle 7 zwischen Zerstäubungsspannung und N.

Tabelle 7.

Von einem Quecksilberion zerstäubte Anzahl Tantalatome N in Abhängigkeit von der Spannung.

Spannung Volt	N
500	0,60
1 000	1,1
2 000	1,9
4 000	3,0
6 000	3,7
8 000	4,2
10 000	4,5

Tabelle 7 zeigt, daß die von einem stoßenden Quecksilberion zerstäubte Menge Metallatome recht gering ist. Erst bei 1000 Volt bringt ein Quecksilberion ein Metallatom zur Verdampfung. Da die atomare Verdampfungswärme der Metalle auf Voltäquivalente umgerechnet von der Größenordnung 1 Volt und weniger ist, so ist die Ausbeute der Kathodenzerstäubung in Quecksilberdampf von der Größenordnung 1 pro Mille und weniger.

Den Herren Weinreich und Dannehl möchten wir für die wertvolle Hilfe, die sie als Werkstudenten bei den Versuchen geleistet haben, auch an dieser Stelle danken.

Über die Abhängigkeit der Intensität und Linienschärfe der Starkeffektkomponenten von H_γ von der Feldstärke.

Von **R. Gebauer** und **H. Rausch von Traubenberg** in Kiel.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1931.)

Es wird die Existenzgrenze der Aufspaltungskomponente π 18 rot von H_γ nach einer neuen Methode bestimmt, sowie die Linienbreite der roten und violetten Aufspaltungskomponenten gemessen. Die Existenzgrenze erweist sich in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Messungen; die Linienbreite der Komponenten scheint abhängig von der Feldstärke zu sein. Auch die Frequenz der roten Komponente π 18 von H_γ steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Theorie.

In Fortführung unserer Experimente über den Einfluß hoher elektrischer Felder auf die Balmerlinien des Wasserstoffs haben wir versucht, zunächst den Einfluß der Feldstärke auf das Intensitätsverhältnis der Aufspaltungskomponenten π 18 rot und π 18 violett von H_γ genauer zu ermitteln. Wie durch frühere Versuche[1]) gezeigt worden war, besitzen die Aufspaltungskomponenten verschiedene Existenzgrenzen; und zwar verschwindet die langwellige Komponente π 18 von H_γ bei etwa 0,72 Millionen Volt/cm, während die entsprechende kurzwellige Komponente bis zu etwa 1 Million Volt/cm existenzfähig bleibt. Diese Werte wurden seinerzeit in der Weise ermittelt, daß der Kanalstrahl in ein stetig zunehmendes Feld eingeführt wurde. Um jetzt die Funktion, nach welcher die Linienintensität mit der Feldstärke abnimmt, genauer bestimmen zu können, sind wir in der vorliegenden Arbeit anders vorgegangen, indem wir ein möglichst homogenes Feld verwendet und die Feldstärke bei den einzelnen Aufnahmen variiert haben. Da die kurzwelligen Komponenten wesentlich beständiger sind als die langwelligen, war es möglich, diese als Vergleichslinien zu benutzen, und so haben wir für jede Aufnahme das Verhältnis: $J\pi$ 18 rot : $J\pi$ 18 violett gebildet. Die Bezugnahme auf eine vom Felde nicht beeinflußbare Linie empfahl sich nicht, da man bei diesem Verfahren dem reinen Wasserstoff ein Fremdgas hätte beimischen müssen. In diesem Falle würden auch alle eventuellen Feldschwankungen die Linienschärfe der Wasserstoffkomponenten beeinflußt haben, die Schärfe der feldunempfindlichen Linie aber nicht. Wie wir später sehen werden, scheint allerdings die Schärfe der roten Komponenten bei größeren Feldern auch für ein konstantes

[1]) H. Rausch von Traubenberg, R. Gebauer u. G. Lewin, Die Naturw. **18**, 417, 1930.

Feld geringer zu sein, als die Schärfe der violetten Komponenten. Bei der geschilderten Sachlage schien uns ein Intensitätsvergleich zwischen den roten und violetten Komponenten doch am ehesten geeignet, einen Überblick über die Intensitätsfunktion zu verschaffen, obgleich, wie gesagt, auch die violette Komponente geschwächt wird. Da aber die Existenzgrenze der violetten Komponente um 300000 Volt/cm höher liegt als die der roten, so kommt in dem Verhältnis $J\pi$ 18 rot : $J\pi$ 18 violett im wesentlichen das Verhalten der roten Komponente zum Ausdruck.

Die experimentelle Anordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei den früheren Versuchen. Als Kanalstrahlenröhre wurde das von G. Lewin im Institut ausgebildete Modell benutzt. Die Betriebsspannung an der Röhre betrug durchschnittlich 20 kV bei 16 mA. Zur Verwendung gelangten Ni-Feldelektroden, deren Abstand einige zehntel Millimeter betrug. Die Spannung am Feldkondensator variierte jeweils zwischen 6 und 24 kV. Auf die Konstanz der Entladungsbedingungen wurde größte Sorgfalt gelegt. Es wurden Röhrenstrom, Röhrenspannung und Feldspannung ständig beobachtet, denn nur bei absoluter Konstanz dieser Größen war es möglich, einwandfreie Aufnahmen zu erhalten.

Der im elektrischen Felde verlaufende Teil des Kanalstrahls, sowie kurze Stücke desselben vor Eintritt und nach Austritt aus dem Felde wurden mit einem Meyertrioplan (1 : 3) auf den Spalt des Steinheilschen Spektrographen GH (mit langer Brennweite) abgebildet. Die Expositionszeiten betrugen durchschnittlich eine Stunde.

In der folgenden Fig. 1 sind die Spektralaufnahmen 34, 32 und 37 in natürlicher Größe wiedergegeben.

Aus Fig. 1 geht mit Deutlichkeit hervor, daß die Intensität der roten Aufspaltungskomponenten mit steigendem Felde geringer wird. Bei Aufnahme 37 sind die roten Komponenten bereits nicht mehr nachweisbar.

Bei dem Intensitätsvergleich der roten und violetten Aufspaltungskomponenten handelt es sich um eine heterochrome Photometrierung. Der Wellenlängenunterschied der Aufspaltungskomponenten, deren Intensitätsverhältnis bestimmt werden soll, ist nämlich so groß, daß gleiche Energien nicht mehr dieselbe Schwärzung hervorrufen. Die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses ist aber möglich, sobald man eine Vergleichslichtquelle bekannter spektraler Energieverteilung zur Verfügung hat. Durch eine solche geeichte Lichtquelle kann der Zusammenhang zwischen Energie, Wellenlänge und Schwärzung festgelegt werden.

Um das Intensitätsverhältnis $J\pi$ 18 rot : $J\pi$ 18 violett der Aufspaltungskomponenten messen zu können, wurde nach der Starkeffekt-

aufnahme auf dieselbe Platte bei gleichem optischen Wege eine Intensitätsskale (erhalten durch meßbare Variation des Spektrographenspaltes) mit dem Lichte einer im Utrechter Institut geeichten Glühlampe aufgenommen. Der Einfluß der variablen Dispersion des Spektrographen auf die Intensitätsverteilung wurde dabei berücksichtigt.

Macht man die Voraussetzung, daß die Starkeffektkomponenten gleiche Halbwertsbreiten besitzen, so kann das Intensitätsverhältnis aus

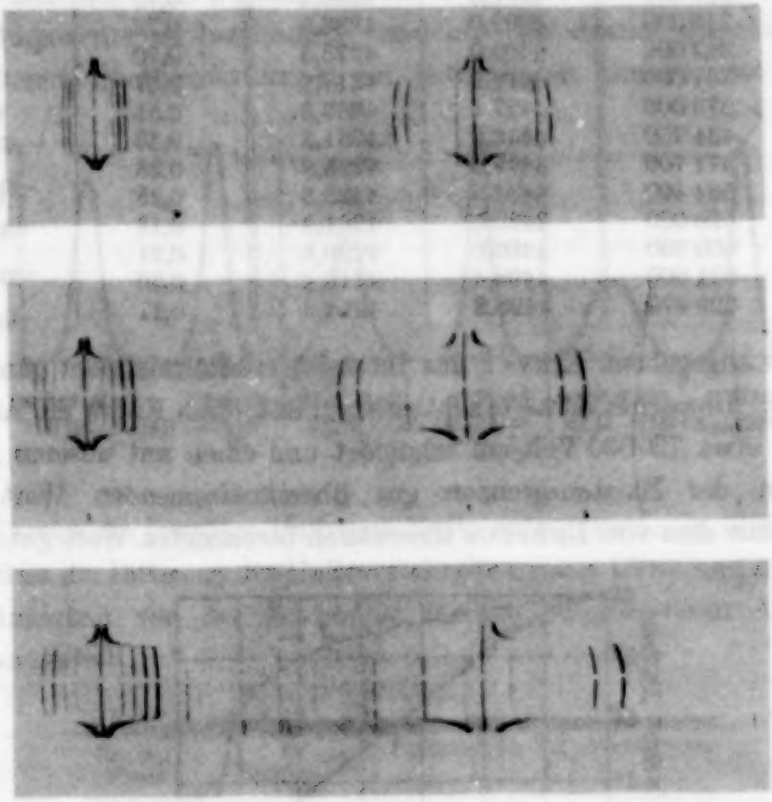


Fig. 1.
Nr. 34. $F = 375\,000$ Volt/cm. Nr. 32. $F = 584\,000$ Volt/cm. Nr. 37. $F = 690\,000$ Volt/cm.

den Schwärzungsmaximis der Komponenten bestimmt werden. In der Spalte 5 der nachstehenden Tabelle 1 sind die so ermittelten Intensitätsverhältnisse für 15 verschiedene Feldstärken, von 130000 bis 630000 Volt/cm, wiedergegeben.

Die Genauigkeit der Intensitätsverhältnisse ist etwa 10 %.

In Fig. 2 sind die erhaltenen Resultate graphisch dargestellt.

Da die Linienbreite der roten und violetten Komponenten, wie unten näher ausgeführt wird, offenbar nicht gleich war, vielmehr die roten Komponenten mit steigender Feldstärke eine größere Linienbreite aufwiesen,

Tabelle 1.

H_γ: $\lambda = 4340{,}47$ Å, $\nu = 23039{,}00\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Nr. der Platte	F Volt/cm	λ von		$J\,\pi$ 18 rot : $J\,\pi$ 18 viol.	
		π 18 rot	π 18 viol.	aus den Schwärzungsmaximis	aus dem Integralwert der Schwärzung
45a	130 000	4369,6	4312,8	0,90	—
35	192 000	4384,0	4300,0	0,88	—
45b	239 000	4395,0	4290,4	0,75	—
36b	256 000	4399,0	4286,9	0,72	0,93
28	299 000	4409,0	4278,3	0,70	—
29	331 000	4416,9	4217,9	0,57	—
34	375 000	4427,8	4263,3	0,51	0,87
30	434 750	4442,5	4251,3	0,48	—
44	571 700	4479,0	4225,8	0,28	—
32	584 400	4482,5	4223,5	0,25	0,70
41	596 000	4485,5	4221,3	0,18	—
33	600 550	4486,5	4220,4	0,21	—
42	621 900	4492,4	4216,4	0,20	—
40	629 970	4495,2	4214,9	0,11	—

dürfte die angegebene Kurve I das Intensitätsverhältnis nicht ganz richtig darstellen. Immerhin ist es beachtenswert, daß diese Kurve die Abszissenachse bei etwa 720000 Volt/cm schneidet und einen mit unseren früheren Messungen der Existenzgrenzen gut übereinstimmenden Wert liefert, der auch mit dem von Lanczos theoretisch berechneten Wert gut übereinstimmt[1]). Bei 690000 Volt/cm war die rote Komponente bereits so geschwächt, daß wir sie nicht mehr nachweisen konnten (siehe Fig. 1). In der Darstellung der Kurve II ist der Versuch gemacht, die Breite der Linien mit zu berücksichtigen, indem nicht mehr die Intensitäten der Schwärzungsmaxima, sondern die Gesamtintensitäten der Linien verglichen wurden; dieselben wurden der Fig. 3 entnommen. Wie man sieht, verläuft die

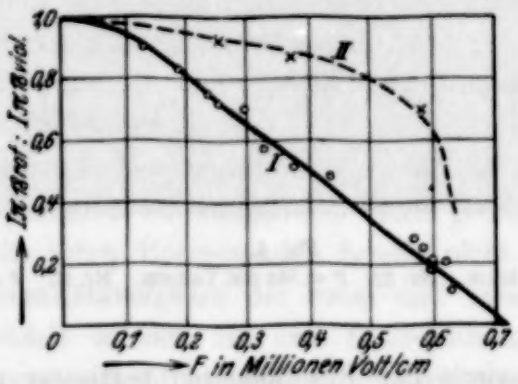


Fig. 2.

[1]) C. Lanczos, ZS. f. Phys. **68**, 204, 1931.

Kurve im unteren Teil dann viel steiler. Da die von uns gemessenen Halbwertsbreiten nur einen ungefähren Wert darstellen, so ist es wohl möglich, daß die wahre Kurve noch einen etwas anderen Verlauf ergibt wie die Kurve II. Über die Linienbreite konnten in dieser Arbeit nur orientierende Messungen angestellt werden[1]). Eine erschöpfende Behandlung dieser Frage stellt ganz außerordentliche Anforderungen an die Konstanz des Feldes und gestaltet sich aus diesem Grunde sehr schwierig. Wir haben zunächst nur aus drei Aufnahmen die Halbwertsbreite der blauen und roten Komponente zu bestimmen versucht. Zu diesem Zwecke wurden die erhaltenen Photometerkurven auf Intensitäten umgerechnet und aus

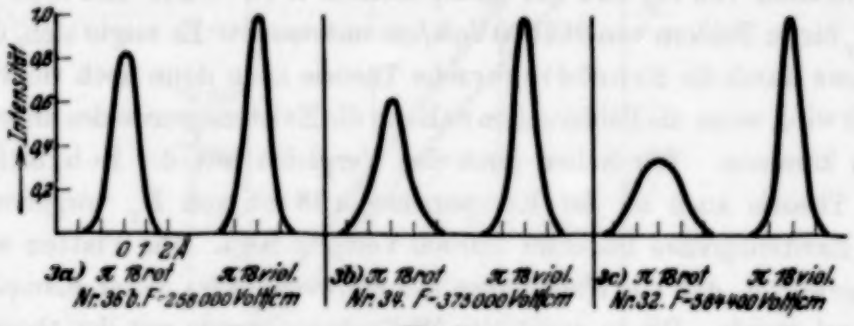


Fig. 3.

diesen Kurven die jeweilige Halbwertsbreite entnommen. In der folgenden Tabelle 2 ist die Differenz der Halbwertsbreiten von π 18 rot und π 18 violett in Abhängigkeit von der Feldstärke für die ausgewerteten Aufnahmen zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr. der Platte	F Volt/cm	Differenz der Halbwertsbreiten Å
36 b	256 000	0,1
34	375 000	0,6
32	584 000	1,3

Die Fig. 3a, 3b und 3c geben die auf Intensitäten umgerechneten Photometerkurven wieder.

Wie man aus den Fig. 3a, 3b und 3c sieht, erweist sich die Halbwertsbreite der blauen Komponente als angenähert unabhängig von der Feldstärke, während die Halbwertsbreite der roten Komponente entsprechend wächst. Die Breite der Aufspaltungskomponenten ist natürlich abhängig

[1]) Die immer noch vorhandenen geringen Feldschwankungen sowie die Breite unseres Photometerlichtpunktes lassen die Halbwertsbreiten der Linien zu groß erscheinen.

von allen Schwankungen des Feldes. Da die Frequenzänderung einer roten Komponente durch den Ausdruck $\Delta\nu = -aF - bF^2 - cF^3$, die Frequenzänderung der blauen Komponente dagegen durch den Ausdruck $\Delta\nu = +aF - bF^2 + cF^3$ dargestellt wird, so macht sich eine Feldschwankung auf der roten Seite stärker bemerkbar als auf der blauen Seite; jedoch ist, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, dieser Einfluß zu gering, um den beobachteten Unterschied in den Halbwertsbreiten zu erklären. Man muß daher annehmen, daß die roten Komponenten in höheren Feldern breiter ausfallen als die violetten Komponenten.

In einer früheren Arbeit[1]) hatten wir die Frequenz der Starkeffektkomponenten von H_β und der Komponenten π 18 violett und π 15 violett von H_γ bis zu Feldern von 952000 Volt/cm untersucht. Es zeigte sich, daß die Frequenz durch die Schrödingersche Theorie auch dann noch richtig dargestellt wird, wenn die Felder schon nahe an die Existenzgrenze des angeregten Atoms kommen. Wir haben jetzt den Vergleich mit der Schrödingerschen Theorie auch an der Komponente π 18 rot von H_γ vorgenommen, deren Existenzgrenze bei etwa 720000 Volt/cm liegt. Die Platten wurden so ausgewertet, daß die Wellenlänge des Schwerpunktes dieser Komponente bestimmt wurde. Die so ermittelte Wellenlänge wurde mit der theoretisch berechneten verglichen. Die ausführliche Beschreibung des Meßverfahrens und der Methode der Auswertung findet sich in der oben angeführten Arbeit. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Nr. der Platte	F Volt/cm	$\pm dF$ Volt/cm	π 18 rot von H_γ		
			$\Delta\lambda_{beob.}$	$\Delta\lambda_{ber.}$	$\Delta\lambda_{ber.} - \Delta\lambda_{beob.}$
30	434 750	180	102,03	102,33	+ 0,30
44	571 700	550	138,53	138,15	− 0,38
39	582 700	850	141,43	141,26	− 0,17
32	584 400	220	142,03	141,59	− 0,44
41	596 000	520	145,03	144,73	− 0,30
33	600 550	560	146,03	145,91	− 0,12
42	621 900	150	151,93	151,49	− 0,44
40	629 970	160	154,73	153,95	− 0,78

Die Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda_{beob.}$ sind auf $\pm$ 0,12 Å genau.

In dem Diagramm Fig. 4 sind die experimentellen Werte $\Delta\lambda_{beob.}$ als Funktion des Feldes dargestellt. Zur Orientierung sind wieder die theoretischen Kurven I, II und III eingezeichnet worden. I entspricht $\Delta\nu = -aF$,

[1]) R. Gebauer u. H. Rausch von Traubenberg, ZS. f. Phys. **62**, 289, 1930.

II $\Delta\nu = -aF - bF^2$, III $\Delta\nu = -aF - bF^2 - cF^3$, wobei $\Delta\nu$ in $\Delta\lambda$ umgerechnet wurde.

Wie man aus Tabelle 3 und Fig. 4 sieht, ist auch für die Komponente π 18 rot von H_γ, obgleich ihre Frequenz nicht dieselbe Schärfe zu besitzen scheint wie die entsprechende violette Komponente, eine vorzügliche Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Theorie vorhanden (am Schwerpunkt der Linie gemessen). Wie bei der Komponente π 18 violett,

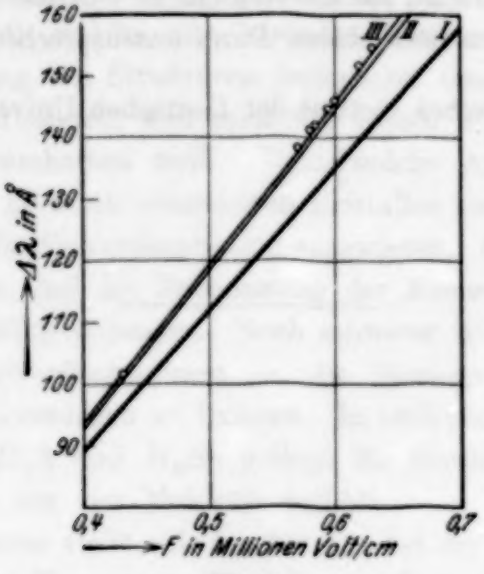


Fig. 4.

so zeigt sich auch bei der Komponente π 18 rot wieder eine geringe systematische Abweichung und deutet darauf hin, daß bei Berechnung der Frequenzänderung noch das Glied vierter Ordnung hätte berücksichtigt werden müssen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurden Wasserstoffkanalstrahlen zur Strahlrichtung senkrechten Feldern ausgesetzt und die Bestimmung der Existenzgrenze nach einer neuen Methode vorgenommen, indem das Verhältnis $J\pi$ 18 rot zu $J\pi$ 18 violett in Abhängigkeit von der Feldstärke untersucht wurde. Es ergab sich in Übereinstimmung mit unseren früheren Messungen die kritische Feldstärke von π 18 rot von H_γ zu etwa 720000 Volt/cm.

2. Während die Halbwertsbreite der violetten Komponente in den gemessenen Feldern bis 584000 Volt/cm nahezu unabhängig von der Feldstärke ist, so scheint die Halbwertsbreite der entsprechenden roten Komponente mit steigender Feldstärke zuzunehmen.

3. Für die Abhängigkeit der Frequenz der Komponente π 18 rot von der Feldstärke ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Theorie. Die kleinen systematischen Abweichungen auch bei dieser Komponente deuten auf den Einfluß eines Gliedes vierter Ordnung hin.

Zum Schluß sei es uns gestattet, der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft für die Hilfsmittel zur Durchführung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Ornstein, Utrecht, für die freundliche Überlassung geeichter Photometerlampen unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität, im Juli 1931.

Die Kristallstruktur von N_2O_4.

(Antwort auf die Bemerkungen von S. B. Hendricks.)

Von **L. Vegard** in Oslo.

(Eingegangen am 2. Juli 1931.)

An der von mir in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichten Untersuchung über die Struktur des festen N_2O_4 hat S. B. Hendricks[2]) einige Bemerkungen geknüpft, welche eine besondere Aufmerksamkeit verdienen.

Die Bestimmung von Strukturen verfestigter Gase ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, weil man von diesen im voraus nichts über die Symmetrieeigenschaften weiß. Irgendwelche Arten von Beugungserscheinungen von größeren orientierten Kristallen sind kaum zu erhalten, und wir sind auf die Pulverdiagramme angewiesen. Selbst die Festlegung des Kristallsystems und die Bestimmung der Elementarzelle ist deshalb nur in gewissen Fällen gelungen. Noch schwerer ist die Aufgabe — nur mit Hilfe von Pulverdiagrammen —, die Raumgruppe eindeutig festzustellen und die Atomlagen zu fixieren. In einfachen Fällen wie für N_2, CO, CO_2, N_2O, H_2S und H_2Se gelingt die Strukturbestimmung, weil die Elementarzelle nur vier Moleküle enthält.

Sehr viel schwerer stellt sich die Aufgabe bei der Strukturbestimmung von N_2O_4, wo in der Elementarzelle 12 N- und 24 O-Atome unterzubringen sind. Es war jedoch möglich, die möglichen Raumgruppen auf eine recht geringe Zahl zu beschränken. Vor allem sollten die Raumgruppen T^3 und T^5 in Frage kommen. Sie geben beide so viele Parameter, daß eine rein rechnerische Strukturbestimmung praktisch schwer durchführbar ist. Wir müssen Überlegungen betreffs der Raumerfüllungsbedingungen zu Hilfe nehmen. In dieser Weise sind wir zuletzt zu einer Anordnung nach der Raumgruppe T^5 gelangt, welche die vorliegenden Beobachtungen in befriedigender Weise erklärt.

Unter diesen Umständen aber müssen wir dem Auftreten neuer Möglichkeiten für die Atomanordnung — wie z. B. die von Hendricks vorgeschlagene — mit Interesse entgegensehen. Hendricks gibt an, daß eine Anordnung nach der Raumgruppe T^3 anstatt T^5 aus dem Grunde vorzuziehen ist, weil man dadurch eine Anordnung bekommen kann, nach welcher die Atome in N_2O_4-Gruppen zerfallen. Als Grund dafür erwähnt

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **68**, 184, 1931.
[2]) Sterling B. Hendricks, ebenda **70**, 699, 1931.

er die wohlbekannte Tatsache, daß im gasförmigen Zustand ein Gleichgewicht zwischen NO_2 und N_2O_4 besteht, und daß die Konzentration von N_2O_4 mit abnehmender Temperatur zunimmt. Aus demselben Grunde hatten auch wir in der Tat erwartet, die Gruppe N_2O_4 als molekulares Element (Insel) im Gittergerüst wiederzufinden. Wir können aber der Meinung von Hendricks nicht zustimmen, daß diese Forderung notwendigerweise erfüllt sein muß, und daß die gefundene Anordnung mit NO_2 als Strukturinsel deshalb als unrichtig anzusehen ist. Die Richtigkeit dieses Standpunktes ist ja durch die Tatsache bewiesen, daß Stoffe in mehreren allotropen Modifikationen auftreten können. Beispielsweise ist zu erwähnen, daß Selen, das in Dampfform aus Molekülen besteht, in einer hexagonalen Form auftritt, bei welcher man kaum von einem molekularen Element sprechen kann.

Um die Frage nach der Struktur des festen Stickstoffdioxyds zu beantworten, sind wir in erster Linie auf das Röntgendiagramm hingewiesen. Da wir aber nur Pulverdiagramme haben, ist immerhin die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß mehrere Anordnungen auf eine recht gute Wiedergabe der typischen Intensitätsverteilung im Röntgendiagramm führen könnten. Jedoch ist die beobachtete Linienzahl so groß, daß die Wahrscheinlichkeit einer solchen Vieldeutigkeit sehr gering sein muß.

Ob eine Anordnung nach der Raumgruppe T^3 — wie Hendricks behauptet — gegenüber derjenigen nach T^5 bevorzugt werden muß oder überhaupt möglich ist, läßt sich aus den von ihm bis jetzt gemachten Rechnungen nicht beurteilen. Es müßte gezeigt werden, daß die von ihm vorgeschlagene Struktur imstande ist, die Intensitätsverteilung des *gesamten* Röntgenspektrums zu geben. Bis dieser Beweis geliefert ist, darf die von uns gegebene Struktur, welche die erwähnte Forderung in der Tat erfüllt, als die wahrscheinlich richtige angesehen werden.

Möglicherweise wird man auch gewisse Anhaltspunkte für die Strukturbestimmung auf optischem Wege z. B. durch den Ramaneffekt bekommen können.

Oslo, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1931.

Über den Zusammenhang von Linienabsorption und Helligkeit einer Spektrallinie.

Von **Wilhelm Schütz** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1931.)

Im Anschluß an eine frühere Arbeit des Verfassers über die Abhängigkeit der Gesamtabsorption von Zentrenzahl und Schichtdicke wird unter der gleichen Voraussetzung, daß der Absorptionskoeffizient durch Dispersionsverteilung und Dopplereffekt bestimmt wird, der Zusammenhang zwischen Linienabsorption und Helligkeit von Spektrallinien behandelt. Das Ergebnis ist ein charakteristisches Maximum für die Linienabsorption A_L in einem gewissen Helligkeitsbereich. Dieses Maximum steht in Übereinstimmung mit bisher ungeklärten Einzelheiten früherer Beobachtungen von Gouy und Senftleben.

Unter *Linienabsorption* versteht man nach Gouy[1]) und Ladenburg und Reiche[2]) die Absorption des Lichtes einer Spektrallinie in einem Strahler, der dem primären Strahler in jeder Weise gleich ist. Man bestimmt die Linienabsorption A_L nach Gouy[1]) durch Messung der Helligkeit der Spektrallinie bei einfacher und doppelter Schicht des leuchtenden Dampfes. Bezeichnet i die Helligkeit bei einfacher Schicht und i' diejenige bei doppelter Schicht, so ist

$$i' = i + i(1 - A_L), \tag{1}$$

$$\frac{i'}{i} = k = 2 - A_L. \tag{2}$$

Gouy hat die Verhältniszahl k an einer großen Reihe von Linien gefärbter Flammen als Funktion der Linienintensität i gemessen und in allen Fällen die gleiche Gesetzmäßigkeit gefunden: die Reihe der k-Werte beginnt bei den kleinsten Helligkeiten mit dem Wert $k = 2$ und erreicht abnehmend mit zunehmender Helligkeit einen Grenzwert, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert $k = \sqrt{2}$ identisch ist. Dem entspricht eine Linienabsorption von 59 %, die auch bei den größten Helligkeiten nicht wesentlich überschritten wird.

Eine Theorie dieser Gesetzmäßigkeit von Ladenburg und Reiche (l. c.) zeigt, daß das Aussehen der Funktion $k = f(i)$ wesentlich durch die Intensitätsverteilung in der emittierten und absorbierten Linie bestimmt ist. Die Annahme einer Dispersionsverteilung führt zu einer monoton abnehmenden

---

[1]) G. L. Gouy, Ann. chim. phys. **18**, 5, 1879.
[2]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1912.

Funktion, die die Gouyschen Beobachtungen in großen Zügen richtig wiedergibt (Fig. 1). Die Theorie liefert jedoch nicht das sowohl von Gouy als auch bei späterer Wiederholung der Gouyschen Versuche von Senftleben beobachtete Minimum der k-Werte[1]). Man kann nun leicht zeigen, daß das Auftreten dieses Minimums gefordert wird, wenn man die Dopplerbreite als mitbestimmenden Faktor für die Absorption berücksichtigt.

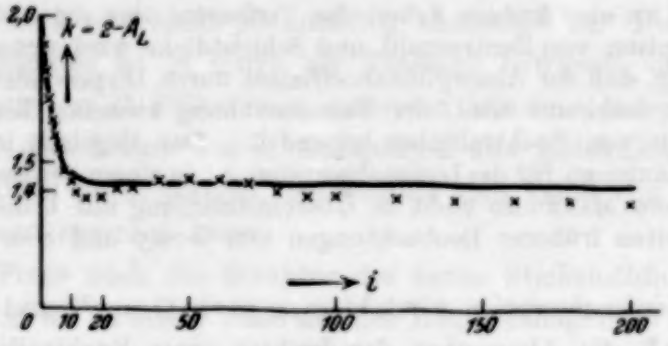


Fig. 1.
××× Gouys Beobachtungen. —— Theoretische Kurve.

Nach Ladenburg und Reiche (l. c.) ist die Intensität einer Spektrallinie der Gesamtabsorption R der Oszillatoren proportional:

$$i = e \cdot R. \tag{3}$$

Unter *Gesamtabsorption* versteht man den von den Oszillatoren im Bereich einer Absorptionslinie aus einem kontinuierlichen Spektrum absorbierten Energiebetrag. Bezeichnet man die Gesamtabsorption für die beiden Schichtdicken l und $2\,l$ mit R und R', so ist

$$k = \frac{i'}{i} = \frac{R'}{R}. \tag{4}$$

Durch diese Beziehung ist die Berechnung der Gouyschen Funktion $k = f(i)$ auf die Kenntnis der Abhängigkeit der Gesamtabsorption von Schichtdicke und Oszillatorenzahl zurückgeführt. Nimmt man an, daß der für die Berechnung der Gesamtabsorption maßgebende Absorptionskoeffizient nk keine reine Dispersionsverteilung zeigt, sondern durch den Dopplereffekt mitbestimmt wird, so erhält man, wie der Verfasser[2]) kürzlich gezeigt hat, für die Abhängigkeit der Gesamtabsorption von Schichtdicke (l) und Oszillatorenzahl (Nf) eine Kurvenschar, deren Parameter

[1]) Die gesprächsweise Erörterung dieser Sachlage mit Frl. H. Kohn-Breslau gab den äußeren Anlaß zu den im folgenden mitgeteilten Überlegungen.
[2]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **64**, 682, 1930; ZS. f. Astrophys. **1**, 300, 1930.

das Verhältnis $\frac{\omega'}{b} = \frac{\text{Dämpfungsbreite}}{\text{Dopplerbreite}}$ ist. Der Grenzfall $\frac{\omega'}{b} \gg 1$ entspricht den von Ladenburg und Reiche durchgeführten Rechnungen.

In der Fig. 2 ist eine solche Kurve in logarithmischem Abszissen- und Ordinatenmaßstab für den Fall $\omega' = 0{,}64 \cdot 10^8\,\text{sec}^{-1}$ und $b = 0{,}64 \cdot 10^{10}\,\text{sec}^{-1}$ dargestellt; diese Verhältnisse entsprechen natürlicher Strahlungsdämpfung der Na-Atome für die beiden Übergänge $2\,^2P_{3/2;\,1/2} - 1\,^2S$ und einer Dopplerbreite bei etwa 300° C. Man ermittelt nach Gleichung (4) aus dieser

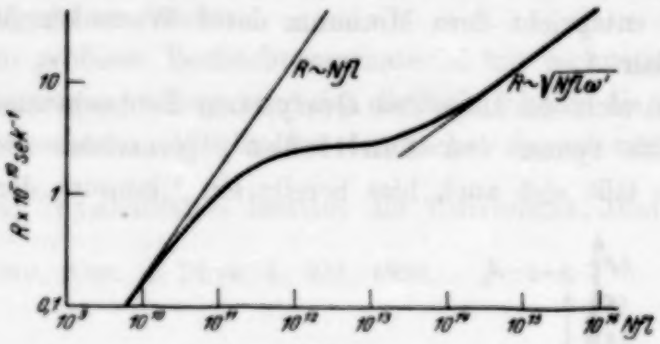


Fig. 2.
log R in Abhängigkeit von log Nfl.

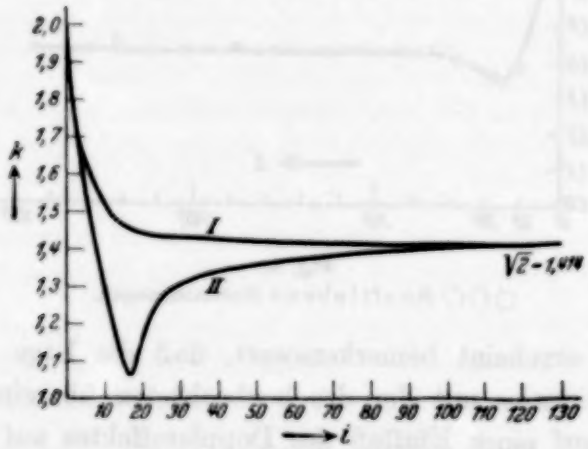


Fig. 3.
k in Abhängigkeit von i.
I. Dispersionsverteilung. II. Dispersionsverteilung und Dopplereffekt.

graphischen Darstellung log k als Differenz der Ordinaten zweier Kurvenpunkte R und R', die sich in der Abszisse um den Betrag log 2 unterscheiden. Die Helligkeiten, denen die Werte k zuzuordnen sind, ergeben sich bis auf eine multiplikative Konstante aus der Ordinate $R = f(Nfl)$; die Konstante ist nach Gouy so zu bestimmen, daß der Verhältniszahl $k = 1{,}9$ die Helligkeit $i = 1$ entspricht.

Das Ergebnis der Durchführung dieses Verfahrens ist eine Kurve (Fig. 3, Kurve II), die sich von der aus reiner Dispersionsverteilung be-

rechneten Kurve (Fig. 3, Kurve I und Fig. 1) durch ein charakteristisches Minimum auszeichnet. Dieses Minimum entspricht dem angenähert horizontalen Stück in der R-Kurve (Fig. 2), erscheint jedoch wegen des verschiedenen Abszissenmaßes der beiden Kurven (Nfl bzw. i) im Vergleich zu dessen Ausdehnung in Richtung der Abszisse stark zusammengedrängt. Unter den von uns gemachten Voraussetzungen über Dämpfungskonstante ω' und Dopplerbreite b sind somit erhebliche Abweichungen von der von Ladenburg und Reiche berechneten Funktion zu erwarten. Nach Gleichung (2) entspricht dem Minimum der k-Werte ein Maximum der Linienabsorption A_L.

Sieht man sich die Lage der Gouyschen Beobachtungspunkte (vgl. Fig. 1) und die später von Senftleben[1]) gemachten Beobachtungen (Fig. 4) an, so läßt sich auch hier bereits ein Minimum der k-Werte er-

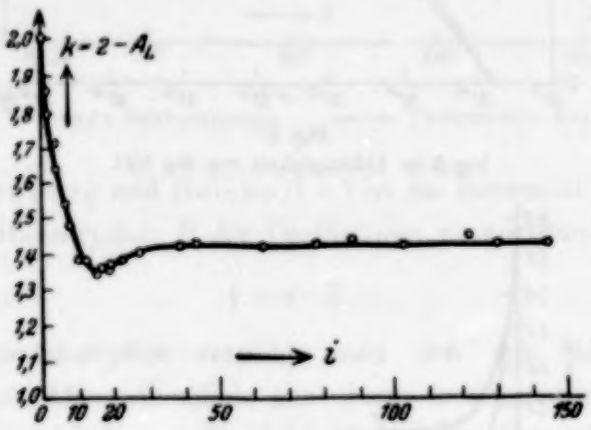


Fig. 4.
○○○ Senftlebens Beobachtungen.

kennen, und es erscheint bemerkenswert, daß die Lage des theoretisch berechneten Minimums mit der des beobachteten übereinstimmt. Diese Tatsache weist auf einen Einfluß des Dopplereffektes auf die von Gouy gemessene Linienabsorption in der Bunsenflamme hin. In quantitativer Hinsicht besteht der Unterschied darin, daß in der Bunsenflamme sowohl der Dopplereffekt b als auch vor allem das Verhältnis $\frac{\omega'}{b}$ (Größenordnung 1) größer ist, als für unsere Rechnung einfachheitshalber angenommen wurde, so daß man sich im Übergangsgebiet nach der unter Annahme reiner Dispersionsverteilung berechneten Kurve ohne Minimum befindet. Es erscheint unter diesen Umständen verständlich, wenn lediglich eine Andeutung des berechneten Minimums in diesen Beobachtungen zu finden

[1]) H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915.

ist. Die Beobachtung, daß das Minimum verschwindet, wenn die Beobachtung der Linienabsorption im gefärbten Bogen ausgeführt werden[1]), steht mit dieser Auffassung nicht in Widerspruch, wenn man die Annahme gelten läßt, daß die durch die höhere Temperatur bedingte Vergrößerung der Dopplerbreite übertroffen wird von einer Zunahme der Dämpfung ω' beim Übergang von den physikalischen Bedingungen in der Flamme zu denen im Bogen. Experimentelle Tatsachen stehen dieser Annahme nicht im Wege, eine Begründung kann jedoch mangels zuverlässiger Daten zurzeit nicht gegeben werden.

Wenn ein größeres Beobachtungsmaterial mit rechnerisch erfaßbaren Versuchsbedingungen vorliegt, wird sich die Mühe lohnen, die entsprechenden Kurven zu berechnen. Wir hoffen demnächst darauf zurückzukommen.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1931.

---

[1]) C. Weiss, Ann. d. Phys. **4**, 923, 1930.

Versuche über die Eigenschaften der Atomschichten.

Von **P. Lukirsky, A. Sosina, S. Wekschinsky** und **T. Zarewa** in Leningrad.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Die Untersuchung des Kontaktpotentials einer dünnen metallischen Schicht, die durch Verdampfung im Vakuum auf irgendeine andere Metallunterlage aufgetragen ist, wurde folgendermaßen durchgeführt: 1. Gegenüber der Elektrode, auf welche eine Schicht aufgetragen wurde, befand sich irgendeine Elektronenquelle und zu der gegebenen Elektrode wurde die Potentialdifferenz zugeschaltet, welche die infolge der aufgetragenen Schicht entstehende Kontaktdifferenz kompensierte. 2. Die dünne Schicht wurde auf die Kathode aufgetragen und die Messung der Elektronenemission der Kathode wurde während ihres Auftragens ausgeführt (Sättigungsstrom). Das Vorhandensein der Schicht änderte die Austrittsarbeit der Elektronen, die in dieser Weise untersucht wurde. Die Versuche wurden mit molekularen Barium- und Thoriumschichten durchgeführt. Die Ergebnisse all dieser Versuche können folgendermaßen zusammengefaßt werden. Mit der Zunahme der Anzahl der Atome des fremden Metalls, das auf die gegebene Unterlage aufgetragen wird, geht die allmähliche Änderung seiner Kontakteigenschaften und folglich auch seiner Elektronenemission vor sich. So geht die Erscheinung vor sich vor dem Auftragen der Schicht in der Gestalt der monomolekularen Langmuirschicht. Bei monomolekularen Barium- und Thoriumschichten ist die Austrittsarbeit der erhaltenen Oberfläche kleiner, als für reines volles Metall. Die Versuche zeigen, daß schon die bimolekulare Schicht die Kontakteigenschaften der Oberfläche bestimmt und daß das weitere Auftragen der Schicht die Austrittsarbeit nicht mehr ändern kann. Dieselben Versuche geben auch die Möglichkeit, die Eigenschaften der aufgetragenen Schicht zu untersuchen; die Schichten, die noch keine monomolekularen Schichten sind, molekulare Schichten und dicker als molekulare. Bei der Durchführung der Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen sind wir zu folgenden Schlüssen gekommen. Mit der Zunahme der Zahl der Thoriumatome, die auf dem Wolfram kondensiert sind, verlangsamt sich die Verdampfung der Schicht (die latente Verdampfungswärme nimmt zu). Die latente Verdampfungswärme ist von großer Bedeutung für die monomolekulare Schicht und daher verdampft diese Schicht im großen Maße nur bei sehr hoher Temperatur. Bei den Stärken, die größer als die monomolekularen sind, geht die Verdampfung leichter vor sich. So eine Verdampfung der oberen Schicht führt zur Zunahme der Emission, da die Austrittsarbeit des Elektrons für die monomolekulare Schicht kleiner als für das volle Thorium ist. Außer der Verdampfung wurde bei den Stärken, die größer als molekulare sind, die Auflösung der Schicht bei der Erwärmung beobachtet.

Die Untersuchung der Grundeigenschaften von Molekularschichten, die wir auf der Oberfläche irgendeines Metalles erhalten, verdanken wir den besonders wertvollen Arbeiten von Langmuir und seinen Mitarbeitern. In diesen Arbeiten wurden die Kontakteigenschaften der Metalloberfläche

(die Austrittsarbeit der Elektronen), auf welcher sich eine Anzahl von fremdartigen Atomen befand, so auch die Wärmeeigenschaften dieser molekularen Schicht (Verdampfung der Schichten von verschiedenen Stärken in Abhängigkeit von der Zunahme der Metalltemperatur) untersucht. In den Langmuirschen Arbeiten wurde die Schicht, die zur Erforschung des Problems der Thoriumschicht auf der Wolframoberfläche dienen sollte, durch die Thoriumdiffusion auf der Wolframoberfläche hergestellt. Die Anzahl der Thoriumatome, die auf der Oberfläche bei der gegebenen Temperatur entstanden waren, erschien als Resultat des Gleichgewichts zwischen der Diffusion von innen her und der induzierten und spontanen Thoriumverdampfung von der Oberfläche. Im Falle des Problems einer Cäsiumschicht auf dem Wolfram und auf dem Wolframoxyd[1]) entstand die Schicht als Resultat des Gleichgewichts zwischen der Kondensation des Cäsiums auf Wolfram aus dem es umgebenden Cäsiumdampf und der Verdampfung des Cäsiums von der Wolframoberfläche, wie in Gestalt der neutralen Cäsiumatome, so auch in Gestalt der Ionen. Deshalb wird die Erforschung der Schichteigenschaften in einem Falle durch die Diffusion der Atome von innen her erschwert (die Geschwindigkeit der Diffusion hängt von der Temperatur ab) und im anderen Falle durch die Erscheinung der Kondensation auf der Oberfläche. Da die latente Verdampfungswärme der Schicht von der Anzahl der Atome abhängt, die sich auf der Einheit der Metalloberfläche kondensieren, so können wir nur indirekt über die Stärke der Schicht, welche beim Gleichgewicht auf der Oberfläche entsteht, urteilen, nämlich man könnte die Anzahl der Atome, die auf der Einheit der Metalloberfläche vorhanden sind, und die Änderung dieser Zahl mit der Änderung der Versuchsbedingungen auf Grund der Eigenschaften der Schicht bestimmen. In unseren Experimenten haben wir versucht, die Schicht, die aus einer verschiedenen sich allmählich ändernden Anzahl der Atome bestand, durch Verdampfung eines anderen Metalls auf diese Oberfläche aufzutragen. Nachdem eine verschiedene Anzahl fremder Atome auf der Oberfläche erhalten war, wurde die Untersuchung ihrer elektrischen Eigenschaften, bei den Temperaturen, welche dieselben nicht ändern konnten, durchgeführt. Dabei wurde auch der Versuch gemacht, die Verdampfung der Schichten verschiedener Konzentrationen zu untersuchen, indem man sie auf der kalten Oberfläche des Metalls erhielt und sodann bis zu der gewünschten Temperatur erwärmte. In der vorliegenden Arbeit werden außer den Thoriumschichten auch die

[1]) J. A. Becker, Phys. Rev. **28**, 3, 1926; I. Langmuir u. K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London (A) **61**, 107, 1925.

Bariumschichten, die auf Nickel und Molybdän aufgetragen wurden, untersucht.

Die Untersuchungen der Kontaktpotentialdifferenz von Bariumschichten. Die erste Methode, die wir bei Untersuchung der Änderung der Kontaktpotentialdifferenz des gegebenen Metalls während des Auftragens auf dem letzten einer Schicht von fremden Atomen angewandt hatten, bestand im folgenden. Nimmt man in einem Zweielektrodenapparat (Fadenkathode mit zylindrischer Anode umgeben) die Charakteristik eines Elektronenstroms als Funktion der angelegten Potentialdifferenz auf, und ändert man dabei das Kontaktpotential des Zylinders, wobei man ihn von der inneren Seite her mit irgendwelchen fremden Atomen beschickt, so entsteht dabei eine parallele Verschiebung der Charakteristik im Gebiet vor dem Sättigungsstrom. Eine solche Verschiebung entsteht deshalb, weil die zwischen der Kathode und der Anode vorhandene Potentialdifferenz sich ändert. Wenn dabei keine Änderung der Kontakteigenschaften der Kathode stattfindet, so bestimmt die Größe der Verschiebung, in welchem Maße sich das Kontaktpotential der Anode geändert hat. Will man jetzt prüfen, ob die Kontakteigenschaften sich geändert hatten, so genügt es, bei denselben Bedingungen die Größe des Sättigungsstroms durchzumessen, die, wie bekannt, durch die Größe der Austrittsarbeit von Elektronen, d. h. durch das Kontaktkathodenpotential bestimmt wird. Findet aber die Änderung des Kontaktpotentials der Kathode und der Anode zugleich statt, so entsteht außer der parallelen Verschiebung der Charakteristik bis zum Sättigungsstrom auch die Änderung der Größe des Sättigungsstroms. Diese zwei Werte genügen, um zu beurteilen, inwiefern die Kontakteigenschaften der Kathode und der Anode sich geändert haben.

Versuche mit der Dreielektrodenröhre. Die ersten Experimente über die Untersuchung des Kontaktpotentials beim Auftragen auf das Metall (Molybdän oder Nickel) irgendeiner Bariummenge wurden in einer gewöhnlichen zylindrischen Dreielektrodenröhre ausgeführt, deren Gitter mit zwei Durchführungen versehen war. Als Röhrenkathode diente ein Oxydfaden, dessen Gitter aus einem Molybdän- oder Nickeldraht hergestellt war. Der Zylinder wurde aus demselben Metall hergestellt. In einer solchen Röhre wurde die Aufnahme der Gittercharakteristik ausgeführt (Gitterstrom als Funktion des Potentials beim unveränderten Zylinderpotential), dabei wurde im Intervall zwischen zwei Messungen die Kathode, während einer bestimmten Zeit (10 Minuten) mit der Temperatur von 1100° C überheizt. Nach einer solchen Überheizung wurde die Röhre wieder auf Meßtemperatur (800 bis 810°) gebracht und wiederum die Aufnahme der Gittercharak-

teristik ausgeführt. Beim Überheizen wird von der Kathodenoberfläche Barium verdampft, welches das Gitter bedeckt und infolge dieser Tatsache ändert sich die Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Gitter, was zur parallelen Verschiebung der Charakteristik führt (siehe Fig. 1). In der Fig. 1 sind die Kurven des Gitterstroms in der Röhre mit Nickelgitter und Anode dargestellt. Die Meßbedingungen waren folgende: T_k, die Temperatur der Kathode, 800 bis 810° C, Anodenpotential $V_A = 2{,}5$ Volt und Heizstrom 0,207 Amp. Die erste Kurve wurde mittels einer fertigen Röhre erhalten, in welcher bei der vorläufigen Bearbeitung des Fadens ein Teil des Gitters mit Barium bedeckt war. Nach der Messung wurde die Kathode während 10 Minuten überheizt (1100° C), was die Kurve 2 ergab. Bei dem zweiten Überheizen ergab sich Kurve 3, die nach links auf eine *kleinere Größe* als die Kurve 2 verschoben war. Das bedeutet, daß die dicke Bariumschicht auf der Nickeloberfläche *ein*

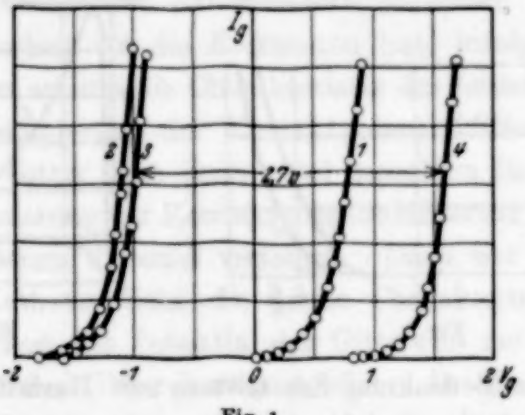


Fig. 1.

größeres Kontaktpotential hat als die feinere monomolekulare Schicht. Die Bestätigung dieses, wie es scheint, ganz allgemeinen Satzes können wir auch in einer Reihe von anderen Versuchen finden. Die Kurve 4 wurde nach einem dauernden Ausglühen des Gitters erhalten, welches von einer Verdampfung des auf dem Faden niedergeschlagenen Bariums und also von der Reinigung des Nickelgitters von ihm begleitet war. Die Kurve 4 erscheint als Grenzkurve, da das weitere Glühen des Gitters die Charakteristik nicht mehr verschieben kann; in diesem Falle ist das ganze Barium vom Gitter verdampft und man kann seine Oberfläche für die des reinen Nickels halten. Die Größe der Verschiebung der Charakteristik hat einen Wert von etwa 2,7 bis 2,8 Volt. Dieser Wert entspricht der möglichen Veränderung des Kontaktpotentials zwischen der Kathode und dem Gitter, welche infolge der Bedeckung des Nickelgitters mit Barium aufgetreten ist. Der erhaltene Wert muß der Kontaktpotentialdifferenz zwischen

Barium und Nickel entsprechen. Den Wert für das Kontaktpotential der monomolekularen Bariumschicht auf dem Nickel ist aber aus diesen Versuchen schwierig zu bestimmen, da die Kurven 2 und 3 nach der Bedeckung des Gitters mit einzelnen großen Bariummengen aufgenommen waren. Deshalb konnte die Bedeutung der monomolekularen Schicht leicht vernachlässigt werden. Es ist nur bemerkenswert, daß nach der Verschiebung der Charakteristik nach links (Kurve 2) bei der weiteren Bedeckung mit Barium eine Verminderung der Verschiebung beobachtet wird (Kurve 3). Daß bei solchen Versuchen die Kathode sich nicht änderte, wurde durch die Tatsache kontrolliert, daß ihre Gesamtemission (Sättigungsstrom) während des Versuchs konstant blieb.

Die analogen Versuche wurden auch in der Röhre mit Oxydkathode und Molybdängitter mit zwei Durchführungen ausgeführt. In diesem Falle,

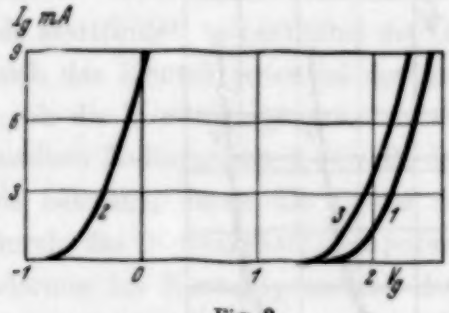


Fig. 2.

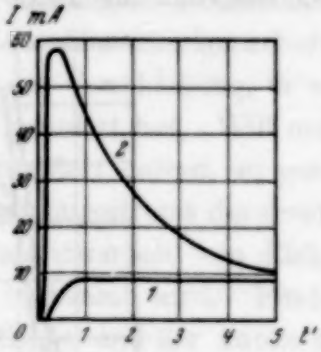


Fig. 3.

ebenso wie bei der Bedeckung des Gitters mit Barium wird die Charakteristik des Gitterstroms durch das Glühen der Kathode nach links und nach dem Ausglühen wieder nach rechts verschoben, wobei die einzelnen Charakteristiken zueinander parallel bleiben. Während des Glühens wurde gleichzeitig mit den Kurven des Gitterstroms (Fig. 2) der gesamte Elektronenstrom vom Gitter auf die Anode (Fig. 3) aufgenommen, um festzustellen, ob das Glühen des Bariums (des eine kleine Austrittsarbeit erfordernden Metalles) vorhanden ist. Die erste Kurve der Fig. 3 gibt den Elektronenstrom vom Gitter auf die Anode in Abhängigkeit von der Zeit, dieser Strom erleidet keine Änderung mit der Zeit und entspricht dem reinen Molybdängitter. Nach der Aufnahme dieser Kurve wurde die Kathode beim kalten Gitter überheizt. Das Gitter wurde mit Barium bedeckt und daher die Gittercharakteristik nach links verschoben (die Kurve 2 der Fig. 2). Dann wurde das Gitter wieder überheizt, inzwischen wurde die Messung seiner Elektronenemission auf die Anode durchgeführt. Das Gitter hat eine große Emissionsfähigkeit, was verständlich ist, da es mit Barium, welches eine

kleine Austrittsarbeit hat, bedeckt ist. Der Strom des Maximums entspricht natürlich der Emission des Bariums, welches das Gitter nicht bedeckt, da bei der Versuchstemperatur von 1800° K Barium vollständig schon in den ersten Augenblicken nach der Einschaltung des Heizstroms stark verdampft. Der Anstieg der Kurve im Anfang wird durch die Trägheit des Apparats und die thermische Trägheit des Gitters erklärt. Mit der Verdampfung des Bariums vom Gitter nimmt seine Emission ab. Bei dem Versuch wurde das Glühen des Gitters mit Absicht nicht bis zum vollen Verschwinden des Bariums durchgeführt: der das Gitter heizende Strom wurde gerade in dem Augenblick ausgeschaltet (der Endwert der Kurve 2 Fig. 3), als seine Emission größer als die für das reine Molybdän war (Kurve 1, Fig. 3). Die später aufgenommene Charakteristik (Kurve 3, Fig. 2) stimmt mit der Kurve 1 nicht überein, sondern ist ein wenig nach links verschoben. Diese parallel geführte Untersuchung beweist genügend klar, daß wir das Gitter mit Bariummetall bedecken, das einen kleinen Wert der Austrittsarbeit für die Elektronen hat, infolgedessen steigt die Emission des Gitters an und die Charakteristik des Gitterstroms verschiebt sich infolge der Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Gitter nach links. Bei denselben Bedingungen konnte man auch die Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz bei der Bedeckung des Gitters mit Barium dauernd verfolgen. Dazu war es notwendig, bei stark geglühter Kathode nicht die ganze Charakteristik aufzunehmen, sondern die ganze Zeit das Potential des Gitters in der Weise zu wählen, daß der Strom auf das Gitter konstant blieb. In diesem Falle wird die Änderung des am Gitter angelegten Potentials der Änderung des Kontaktpotentials gleich. Die bei der dauernden Untersuchung des Kontaktpotentials erhaltenen Resultate werden bei der Beschreibung der anderen Versuche dargestellt. Hier muß man noch zwei Umstände erwähnen. Die Versuche werden bei kleinen Potentialen der Anode vorgenommen, bei welchen infolge der Ionenbildung in den Gasresten die Kathodenzerstäubung des Fadens und des Gitters nicht stattfinden konnte. Dieselbe kleine Änderung der Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Anode, die in den Versuchsbedingungen infolge der Bedeckung der Anode mit Barium beim Überglühen der Kathode vor sich gehen konnte, könnte den Gitterstrom nicht ändern, was man leicht aus dem Versuch ersehen kann. Der zweite Umstand besteht darin, daß bei einer derartigen Methode die Drähte des Gitters selbstverständlich mit einer ungleichförmigen Schicht von Barium bedeckt sind. Dies führt dazu, daß wir nur im Falle einer dicken Bariumschicht den wahren Wert ihres Kontaktpotentials bestimmen.

Für eine Schicht von kleinerer Dicke, für die, wie wir unten sehen werden, das Kontaktpotential vom Grade der Bedeckung abhängt, finden wir bei gegebener Bedeckung einen Mittelwert.

Versuche mit dem Auftragen der Schicht auf eine Scheibe. Für eine eingehendere Untersuchung des Kontaktpotentials während der Bedeckung des Nickels mit Barium wurde ein Apparat konstruiert, dessen Schema in der Fig. 4 gezeigt ist. Eine Nickelscheibe von 8,5 cm Durchmesser drehte sich im Vakuum um die auf einen Rahmen aufgesetzte Achse. An der Scheibe wurde ein Gewicht angebracht, mit dessen Hilfe man beim Drehen des ganzen Apparats die Lage der Schicht zu dem in der Richtung der Scheibe gelagerten Zylinder ändern konnte. Innerhalb des Zylinders längs seiner Achse befand sich die Kathode, aus einem oxydierten Faden von 0,05 mm Dicke hergestellt. Auf dem Zylinder gegenüber der Schicht wurde ein 0,5 cm langer und 0,05 cm breiter Spalt eingeschnitten. Der Abstand zwischen dem Zylinder und der Scheibe betrug 0,05 cm. Für die weiteren Versuche wurde ein Gefäß mit zwei Zylindern und zwei innerhalb ihrer gelagerten Fäden konstruiert.

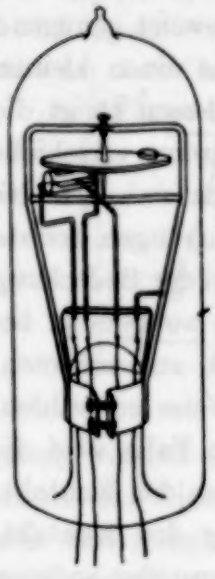


Fig. 4.

Das Gefäß wurde sorgfältig unter starker Erwärmung des Glaskolbens und unter Glühen aller Elektroden durch Elektronen- bzw. Hochfrequenzstrom evakuiert. Während der Evakuierung des Gefäßes wurde der Oxydfaden in gewöhnlicher Weise aktiviert. Der Apparat wurde in eine spezielle Muffe, an welcher eine graduierte Trommel befestigt war, eingesetzt, bei dem Drehen der Muffe drehte man den Apparat zusammen mit dem Zylinder, die Scheibe blieb aber in derselben Lage dank dem an ihr angebrachten Gewicht. Das Einschaltschema ist in der Fig. 5 dargestellt, wo auch das Schema des Apparats angegeben ist.

Zwischen dem Faden und dem Zylinder wurde eine konstante Potentialdifferenz (3 Volt) angelegt. Bei Änderung der Spannung auf der Scheibe werden wir einen verschiedenen Strom durch den Spalt des Zylinders in der Kette Faden—Scheibe erhalten. Vergrößert man den Heizstrom der Kathode, so daß aus ihr Barium verdampft wird, so wird die Scheibe durch den Spalt des Zylinders allmählich mit Barium bedeckt, was die Potentialdifferenz zwischen dem Faden und der Scheibe ändert. Beim Einführen einer Zusatzpotentialdifferenz zwischen dem Faden und der Scheibe, so

daß ceteris paribus der Strom auf der Scheibe derselbe blieb, kompensieren wir damit die infolge des Bariumniederschlags entstandene Änderung des Kontaktpotentials der Scheibe. Offenbar wird die angelegte Potentialdifferenz quantitativ der Änderung des Kontaktpotentials gleich. Dabei ist es notwendig, daß die Potentialdifferenz zwischen dem Faden und dem Zylinder keine Änderung erleidet. Unter den Versuchsbedingungen ist dies immer erfüllt, da das Innere des Zylinders bei der Aktivierung des Fadens mit einer dicken Bariumschicht bedeckt wird, so daß die weitere

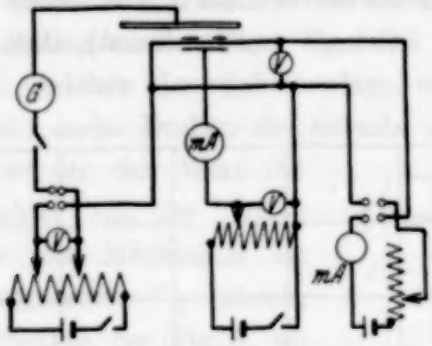


Fig. 5.

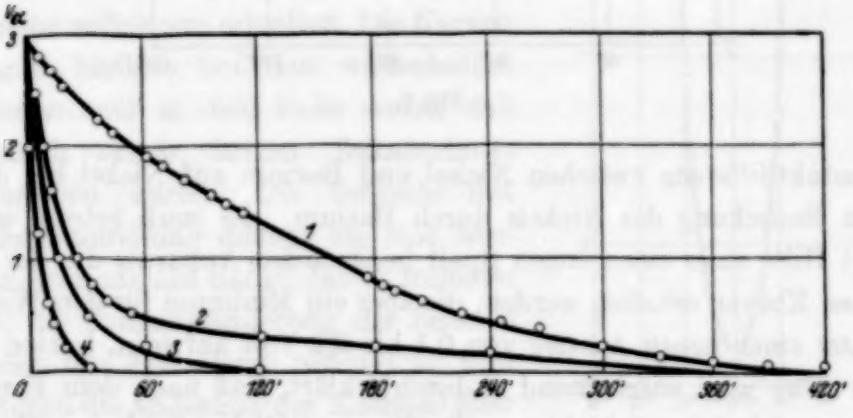


Fig. 6.

Verdampfung des Bariums vom Faden auf seine Oberfläche nichts mehr ändern kann. Fig. 6 zeigt die bei den verschiedenen Geschwindigkeiten der Bariumverdampfung erhaltenen Kurven (verschiedene Temperatur des oxydierten Fadens). Auf den Ordinatenachsen ist die Größe des Scheibenpotentials aufgetragen und auf der Abszissenachse die Zeit. Die erste Kurve ist bei der Temperatur des Oxydfadens 840° C erhalten, die zweite bei 912° C, die dritte bei 935° C und die vierte bei 1015° C. Die Temperatur des Fadens wird ebenso wie bei allen nachfolgenden Versuchen mittels eines optischen Pyrometers bestimmt. Jede Kurve wird beim Niederschlag des Bariums auf einer neuen Stelle erhalten, was man durch Drehen des

ganzen Apparats um irgendeinen großen Winkel vor dem Versuch erreichen kann. Wie aus den erhaltenen Kurven ersichtlich ist, nimmt das Potential der Scheibe zuerst schnell und dann immer langsamer ab. Dabei wird mit der Zunahme der Fadentemperatur und folglich mit der Vergrößerung der Menge des in der Zeiteinheit auf die Scheibe aufgetragenen Bariums die Geschwindigkeit der Änderung V_d immer größer. Die Änderung der Potentialdifferenz V_d von dem Anfangswert bis zu dem im gegebenen Augenblick erhaltenen Wert ist der Änderung des Kontaktpotentials der Scheibe gleich (die Kathode blieb unverändert, was leicht mittels der Messung hrer vollen Emission bewiesen werden kann), d. h. sie liefert den Wert

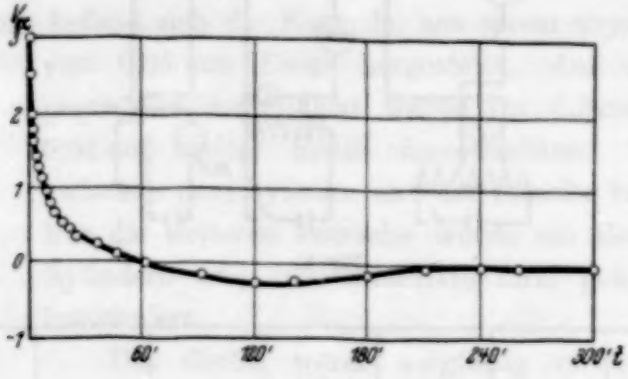


Fig. 7.

der Kontaktdifferenz zwischen Nickel und Barium auf Nickel bei der gegebenen Bedeckung des Nickels durch Barium. Es muß betont werden, daß mit Hilfe eines einen engen Spalt besitzenden Apparats die der Fig. 6 ähnlichen Kurven erhalten werden, die aber ein Minimum für den Wert V_d, der später einen neuen Anstieg von 0,1 bis 0,2 Volt aufweist, hatten (siehe Fig. 7). Dies wird anscheinend dadurch erklärt, daß nach dem Erreichen der monomolekularen Schicht von Barium auf Nickel — dessen Kontaktpotential ein Minimum hat — die weitere Kondensation des Bariums diesen Wert vergrößert, bis ein Wert für die Bariumschicht erhalten wird.

Ein ähnliches Bild finden wir bei der Aufnahme der Gitterströme, wo eine Verschiebung der Kurve ins Gebiet der negativen Potentialwerte nur bis zum Moment der Bildung einer monomolekularen Schicht stattfindet; nachher verschiebt sich die Kurve wieder nach rechts auf dieselbe Größe 0,1 bis 0,2 Volt (siehe Fig. 1). Eine solche Erklärung stimmt gut mit den Daten für Cäsium auf Wolfram und für Thorium auf Wolfram überein. In den ersten Kurven wurde das Maximum wegen der geometrischen Eigenschaften des Apparats nicht bemerkt. Der Spalt war genügend breit

und die verschiedenen Stellen der Scheibe gegenüber dem Spalt waren verschieden stark mit Barium bedeckt. Die Untersuchungen ergaben also einen Mitteleffekt und deshalb konnte das Minimum nicht beobachtet werden. Daß eine solche ungleichförmige Bedeckung der Scheibe existiert, ist aus folgenden Versuchen ersichtlich. Wird nach der Kondensation irgendeiner Menge von Barium auf die Scheibe und dann bei tieferer Temperatur der Kathode (bei Abwesenheit der Bariumverdampfung) die Kurve V_d als Funktion des Drehwinkels der Scheibe aufgenommen, so erhält man die in Fig. 8 angegebenen Kurven. Auf der Abszissenachse sind die Drehwinkel aufgetragen, auf den Ordinaten der Wert V_d. Die Kurve der Fig. 8 hat ein tiefes Minimum, welches der Scheibenlage während der Bariumzerstäubung entspricht. Beim Drehen der Scheibe steigt dieser Wert allmählich an, wobei er in den Wert für reines Nickel (wagerechte Teile der Kurve) übergeht. Die Tiefe des Minimums ist immer dem Änderungswert V_d gleich, welchen wir in dem Punkte der Fig. 6, wo wir mit der Bedeckung des gegebenen Teiles der Scheibe aufhörten, erhielten. Die Kurven der Fig. 8 bleiben bei den wiederholten Aufnahmen auch in dem Falle stabil, daß diese nach einem langen Zeitabschnitt vorgenommen waren. Die Versuche mit der Scheibendrehung dienen als eine ausgezeichnete Kontrolle dafür, daß in früheren Kurven die Potentialänderung der Scheibe nur durch ihre Bedeckung bedingt ist und nicht durch die Änderung der Kathode oder der Betriebsbedingungen des Apparats. Der bei diesen Versuchen erhaltene Wert der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Nickel und Barium auf Nickel erreicht einen Wert von 3 Volt, d. h. einen Wert, der der Größenordnung nach mit dem Wert übereinstimmt, den man für diesen Fall auf Grund der Daten über die Größe der Austrittsarbeit der Elektronen für Barium und Nickel erwarten kann. Bei unregelmäßiger Bedeckung der Scheibenteile durch den Spalt wäre es sehr schwer, eine bessere Übereinstimmung zu erwarten, da wir einen gewissen Mitteleffekt bestimmen, der teilweise noch dadurch beeinflußt wird, daß längs der Scheibenoberfläche bei ihrer Bedeckung sich noch ein Nebenkontaktfeld zwischen den bedeckten und den unbedeckten Stellen der Scheibe bildet;

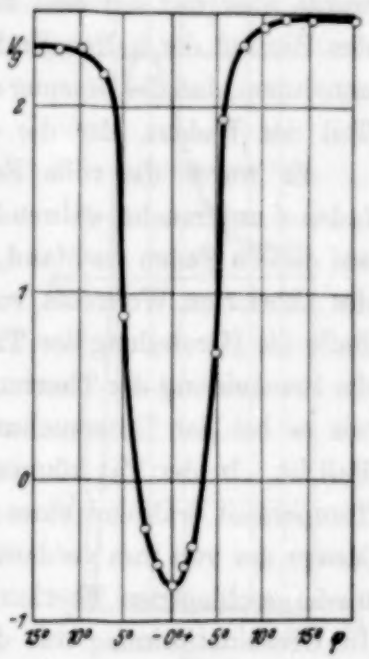


Fig. 8.

dieses Feld verzerrt ein wenig die Durchgangsbedingungen des zu messenden Elektronenstroms durch den Spalt.

Versuche über die Untersuchung der Eigenschaften des auf Wolfram kondensierten Thoriums. Gleichzeitig mit den Versuchen über das Kontaktpotential, das beim Auftragen des Bariums auf Nickel entsteht, wurde auch die Untersuchung der vollen Emission des Wolframfadens, auf welchem Thorium aufgetragen wurde, durchgeführt. Der dabei benutzte Apparat bestand aus zwei parallelen Fäden, wobei der eine von reinem Wolfram (Faden *A*) und der zweite von thoriertem Wolfram (Faden *B*) gebildet wurde. Beide Fäden waren von einem Zylinder umgeben, der bei fast allen Versuchen in drei Teile zerschnitten war. Alle diese drei Teile wurden immer auf demselben Potential gehalten, die Emission vom Wolframfaden wurde aber nur auf dem mittleren Zylinder gemessen. Man konnte also den Einfluß der kalten Enden des Fadens im wesentlichen vermeiden und annehmen, daß die Messung der vollen Elektronenemission nur vom mittleren Teil des Fadens, der die gleiche Temperatur hatte, ausgeführt wurde.

Es wurde die volle Emission (Sättigungsstrom) von dem Wolframfaden *A* untersucht, während zu gleicher Zeit die Kondensation des Thoriums auf diesem Faden stattfand, des Thoriums, das von dem überheizten Faden des thorierten Wolframs verdampfte. Wie schon erwähnt, ist in diesem Falle die Herstellung der Thoriumschicht auf der Wolframoberfläche durch die Erscheinung der Thoriumdiffusion aus dem Innern nicht so kompliziert, wie es bei der Untersuchung der Emission vom thorierten Wolfram der Fall ist. In der Tat können wir beim Überheizen des Fadens *B* bei hoher Temperatur während eines bestimmten Zeitintervalls annehmen, daß die Menge des von ihm verdampften und folglich des auf den kalten Faden *A* niedergeschlagenen Thoriums proportional dem Glühen des Fadens *B* ist. In Übereinstimmung mit den Versuchen nehmen wir an, daß in diesem Falle jedes auf das kalte Wolfram auftreffende Thoriumatom unabhängig von der Dicke der schon früher niedergeschlagenen Thoriumschicht von ihm adsorbiert wird. In den Intervallen zwischen den zwei nachfolgenden Bedeckungen wurde der Faden *A* leicht erwärmt und es wurde von ihm die volle Emission auf den Zylinder gemessen. Bei dieser Emissionsmessung wurde eine möglichst niedrige Temperatur gewählt (etwa 1000° C), damit die niedergeschlagene Thoriumschicht sicher keine Änderung erleidet. Die Fig. 9 zeigt die in dieser Weise erhaltene Kurve (die Kurven 9, 10 und 11 bei $T = 1200°$ C wurden aufgenommen). Auf der Ordinatenachse sind die Werte der Gesamtemission des Fadens *A*, auf der Abszissenachse die Zeit der Thoriumverdampfung von dem *B*-Faden aufgetragen,

der bis auf die Temperatur von 2600° C erwärmt war. Vor der Aufnahme der Kurve wurde der Wolframfaden (vorläufig) bei der Temperatur von 1900 bis 2000° C geglüht, um die Spuren des Wolframoxyds von ihm zu entfernen. Wie aus der Kurve ersichtlich ist, steigt mit der Bedeckung des Wolframfadens mit Thorium seine Emission von Null stark an (die Emission des reinen Wolframs bei diesen Messungstemperaturen gibt keine Ablenkung des Galvanometers), erreicht dann ein Maximum, fällt wiederum bis zu einer bestimmten Größe und ändert sich weiter nicht mehr. Solch ein Gang der Kurve zeigt, daß während der Zunahme der auf dem Wolfram kondensierten Atomzahl des Thoriums die Austrittsarbeit der Elektronen abnimmt, ein Maximum erreicht (monoatomige Thoriumschicht), ferner wieder bis zu einer bestimmten Größe, die sich weiter mit der Zunahme der Thoriumdicke nicht ändert, steigt. Dieser wagerechte Teil der Kurve entspricht offenbar der Austrittsarbeit des metallischen Thoriums selbst. Es ist von Interesse, daß auf der gegebenen Kurve, ebenso wie auf allen anderen, die für das Erreichen des Maximums nötige Zeit etwa zweimal kleiner als die Zeit zur Herstellung des wagerechten Kurventeils ist. Wenn die monoatomige Thoriumschicht eine minimale Austrittsarbeit hat, so folgt daraus unvermeidlich, daß die zweiatomige Schicht dieselbe Austrittsarbeit der Elektronen, wie eine beliebig dicke Metallschicht haben muß. Wir kommen also zu dem Schluß, daß die zweiatomige Schicht des Metalls sein Kontaktpotential vollkommen bestimmt. Die Erklärung ist in der Natur der Austrittsarbeit selbst zu suchen. Im Falle des reinen Metalls wird diese Arbeit durch Potentialkräfte bestimmt, die bei dem Durchgang und der Entfernung des Elektrons aus dem Metall entstehen. In einem Abstand, der im Vergleich zu den Atomdimensionen groß ist, gehen diese Kräfte in die gewöhnliche Kraft der elektrostatischen Induktion über (image-effect).

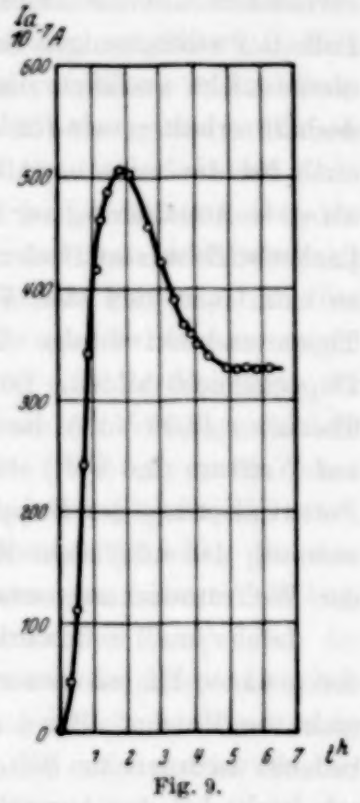


Fig. 9.

Nach dem Auftragen des Thoriums auf Wolfram müßten wir die Austrittsarbeit der Elektronen vom Thorium erhalten, da beim Verlassen des Metalls die Wechselwirkung des Elektrons hauptsächlich mit der letzten

Atomschicht auftritt. Im Falle der einatomigen Thoriumschicht sind aber die auf dem Wolfram sitzenden Thoriumatome durch die Wirkung der Wolframatome so polarisiert, daß die Elektronen des Thoriums ein wenig in das Innere des Metalls verschoben sind; dies gibt eine Zusatzkraft, die die Elektronen nach außen beschleunigt, eine Kraft, die einer Doppelschicht äquivalent ist. Deshalb müssen wir von der Arbeit der Polarisationskräfte die Arbeit beim Durchgang dieser Doppelschicht subtrahieren. So erhalten wir für die monoatomige Thoriumschicht die Austrittsarbeit, die in erster Annäherung der Austrittsarbeit von reinem Thorium, vermindert um die Durchgangsarbeit der Doppelschicht, gleich ist. Im Falle der zweiatomigen Schicht wird aber die obere Schicht der Thoriumatome nicht merklich durch die Wirkung der Wolframatome polarisiert, deshalb erhalten wir für die Elektronen fast dieselbe Austrittsarbeit, wie auch für das reine metallische Thorium. Dies Schema soll natürlich nur als erste Annäherung zur Erklärung der Erscheinungen, die in dieser Oberflächenschicht stattfinden, dienen. Geht man von diesem Schema aus, so kann man sich eine Vorstellung über die im Falle der monoatomigen Thoriumschicht infolge der Atompolarisation vom Thorium entstehende Doppelschicht bilden. Dazu müssen wir von der Austrittsarbeit des reinen Thoriums (3,39 Volt) die Austrittsarbeit der einatomigen Thoriumschicht auf Wolfram (2,6 Volt) subtrahieren. Als Ergebnis bekommen wir für den Potentialsprung der Doppelschicht 0,8 Volt, was vollkommen der Größenordnung der möglichen Elektronenverschiebung in Thoriumatomen unter der Wolframwirkung entspricht.

Leider kann in den erhaltenen Kurven (Fig. 9) die Größe des Maximums den genauen Emissionswert der monoatomigen Thoriumschicht auf Wolfram nicht bestimmen. Bei der Verdampfung des Thoriums von dem Faden *B* bedeckt es nur eine Seite des Wolframfadens und dabei ungleichförmig, wie leicht bei der Ausrechnung bewiesen werden kann. Die unbedeckten Wolframstellen sind an der Emission nicht beteiligt. Dieselbe Fadenseite, die zum Faden *B* gewendet ist, ist unregelförmig bedeckt, und wenn mit der Zunahme der Zahl der Thoriumatome die Schicht auf den Fadenseiten den monoatomigen Wert noch nicht erreicht hat, ist die mittlere dem Faden *A* zugekehrte Seite schon mit einer Schicht bedeckt, die dicker als die monoatomige ist. Eine solche gibt aber eine kleinere Emission, weswegen der Wert des erhaltenen Maximums kleiner als derjenige ist, der bei einer Bedeckung der Hälfte des dem Faden *B* zugewandten Wolframfadens mit der monoatomigen Schicht des Thoriums erhalten würde.

Folgende Versuche wurden im beschriebenen Apparat mit einer Untersuchung des Verhaltens der Thoriumschicht verschiedener Konzentrationen bei ihrer Erwärmung verbunden. Die Kurve 10 wurde folgendermaßen erhalten. Nach der Kondensation einer starken mehr als zweiatomigen Thoriumschicht wurde der Draht *B* bis zur Temperatur 1420° C erwärmt. Diese Erwärmung war von einer raschen Zunahme der Emission bis zu einem Grenzwert begleitet, der weiter nicht mehr geändert wurde. Die Emissionsmessungen wurden immer, natürlich bei einer und derselben Temperatur vorgenommen. Eine solche Emissionszunahme ist teilweise dadurch bedingt, daß sich die starke Thoriumschicht auf der hinteren Seite des Wolframfadens ausbreitet, was die Emission vergrößert, da sich einerseits die mit Thorium bedeckte Fläche dabei vergrößert und andererseits die Schicht sich der monoatomigen Schicht nähert, was wiederum das Anwachsen der Emission hervorruft, da die Austrittsarbeit der Elektronen abnimmt. Als zweiter Grund hierfür dient (außer dem Auseinandergehen der Schicht) unzweifelhaft die Tatsache, daß bei der Erwärmung eine Verdampfung stattfindet. Die starke Schicht der Thoriumatome hat eine latente Verdampfungswärme, die kleiner als die der monoatomigen Schicht ist. Darum entsteht bei der Erwärmung eine Verdampfung der oberen Thoriumschichten und es bleibt nur eine monoatomige Schicht übrig, was zur Vergrößerung der Emission führt. Wie wir unten sehen werden, finden die beiden Erscheinungen anscheinend gleichzeitig statt. Als Ergebnis erhalten wir eine stabile monoatomige Schicht, die eine maximale Emission hat. Eine solche Schicht kann eine unbestimmt lang andauernde Zeit existieren. Die weitere Zunahme der Temperatur des *A*-Drahtes ändert diese Schicht nicht, was man aus der Kurve 11 sehen kann, wo die nachfolgenden Punkte für die Emission nach der Erwärmung im Laufe der Zeit und bei den Temperaturen, die auf den Kurven mit Pfeilen angegeben sind, erhalten wurden. Auf dieser Kurve beginnt der Zerfall der monoatomigen Schicht erst bei der Temperatur von 1980° C, weswegen die Emission rasch bis Null abnimmt. Aus dem Versuch kann man schließen, daß die monoatomige Schicht anscheinend die stabilste ist. In der Tat wird die Durchwärmung des Fadens von einer anwachsenden Emission, die weiter konstant bleibt, begleitet. Die maximale Emission entspricht, wie wir sahen, der monoatomigen Schicht. Das Resultat, daß die dickere Schicht als monoatomige leichter verdampft wird, entspricht vollkommen den von Langmuir, Becker u. a. erhaltenen Daten. Betrachten wir die Verdampfung der monoatomigen Schicht, so sehen wir, daß ihr Verdampfungsprozeß mit der Zeit katastrophal schneller geht,

unzweifelhaft schneller, als exponentiell. Dies führt zu dem Schluß, daß die latente Verdampfungswärme mit dem Schichtzerfall abnimmt, d. h. daß die kleinere als die atomige Schicht leichter verdampft und folglich weniger stabil ist als die monoatomige. Der übrige, kriechende Rest der Verdampfungskurve der monoatomigen Schicht ist anscheinend, wie die Versuche zeigen, durch den Einfluß der kalten Fadenenden (die Verminderung der Wirkung der Enden durch die Schutzzylinder vermindert die Größe der Kurven 10mal) und auch möglicherweise durch die auf dem Wolfram vorhandenen Ritzen, aus welchen Thorium langsamer verdampft, bedingt. Es wurden spezielle Experimente mit Schichtverdampfung mit kleinerer als monoatomiger Bedeckung ausgeführt. Dazu wurde der Wolframfaden leicht mit Thorium bedeckt (ein Viertel des Wertes der maximalen Emission auf der

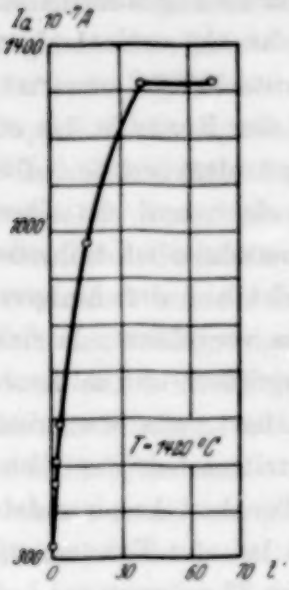


Fig. 10.

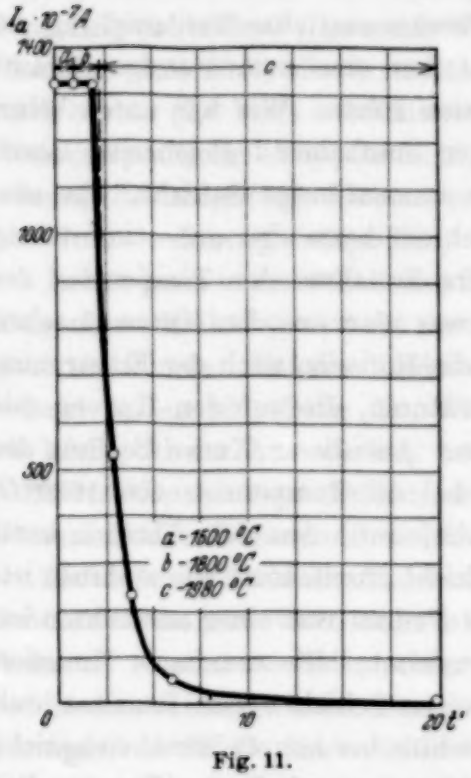


Fig. 11.

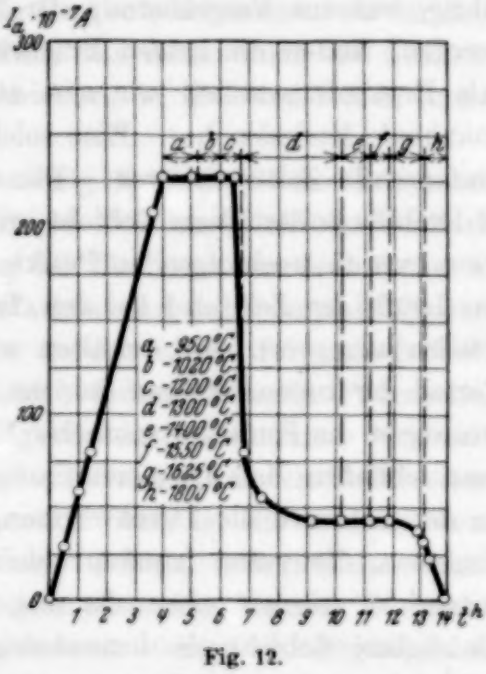


Fig. 12.

Fig. 9). Bei solcher Bedeckung änderte bei Meßtemperaturen und bei der Durchwärmung bis $T = 1200^0$ C der Faden seine Eigenschaften nicht.

Wenn man aber die Temperatur des Fadens zwischen zwei Messungen, die immer bei einer und derselben Temperatur ausgeführt wurden, höher nimmt (siehe Fig. 12), so wird ein Abfall der Emission beobachtet, der aber mit der Zeit sich verlangsamt. Bei der weiteren Vergrößerung der Temperatur wird wieder ein Abfall der Emission beobachtet usw. Es muß aber betont werden, daß für solche Schichten, die sicher kleiner als monoatomige sind, eine merkliche Verdampfung bei bedeutend niedrigeren Temperaturen $T = 1300^0$ und $T = 1800^0$ für die monoatomige Schicht beobachtet wird. Dieser Umstand im Einklang mit dem oben erwähnten bestätigt, daß die kleinere als monoatomige Schicht leichter verdampft. Die Tatsache, daß die Verdampfung nicht bis zum Ende geht, sondern allmählich langsamer wird, kann vielleicht folgendermaßen erklärt werden. Die auf dem Wolfram erhaltene Schicht ist nicht homogen. Bei der Bedeckung mit einer dünneren Schicht (etwa ein Viertel der nötigen Zahl der Thoriumatome) sind auf der Wolframoberfläche sowohl einzelne Thoriumatome wie auch Paare und kompliziertere Atomgruppen vorhanden.

Bei der Erwärmung des Drahtes verdampfen am leichtesten die einzelnen Atome, da sie von unserem Standpunkt aus eine kleinere latente Verdampfungswärme, als die aus miteinander verbundenen Thoriumatomen entstehende monoatomige Schicht haben. Nach Entfernung der Einzelatome und der aus kleiner Atomzahl bestehenden Gruppen wächst die mittlere latente Wärme an, was die Verlangsamung der Verdampfung hervorruft. Außerdem können bei der Erwärmung die Thoriumatome sich auf der Wolframoberfläche verschieben und sich in größeren Gruppen sammeln, deren Verdampfung schon schwerer erfolgt. Es muß nochmals betont werden, daß in diesem Versuch die Verdampfung bei Temperaturen von 1300^0 C beobachtet wird, während eine monoatomige Schicht keine Verdampfung bis zu der Temperatur 1900^0 C gibt.

Zur Bestätigung der Tatsache, daß im Falle der dicken Thoriumschicht bei ihrer Erwärmung ein Auseinanderfließen von Thorium auf die unbesetzte Wolframoberfläche stattfindet, wurde folgender Versuch vorgenommen. Ein Draht mit der auf ihm niedergeschlagenen dicken Thoriumschicht wurde während einer kurzen Zeit erwärmt, weswegen, wie wir sahen, seine Emissionsfähigkeit anstieg, sodann wurde wieder auf den Draht Thorium niedergeschlagen, wobei der Endwert seiner Emission immer höher wurde, als der Emissionswert des wagerechten Kurventeils der Fig. 9. Der wagerechte Teil der Kurve 9 entspricht der dicken Thoriumschicht auf der Hälfte des Wolframfadens, die zum Faden B gewendet ist. Da wir bei dem Durchwärmen und dem wiederholten Auftragen der dicken Schicht

einen wagerechten höher gelagerten Teil erhalten, so bedeutet das, daß ein Teil des Thoriums sich auf der früher vom Thorium nicht bedeckten Oberfläche ausgebreitet hat (auf die hintere Seite). Da die monoatomige Schicht stabiler als die dickere Schicht erscheint, so ist ein solches Auseinanderfließen der dicken Schicht gleichzeitig mit ihrer Verdampfung ganz wahrscheinlich. Außer den erwähnten Versuchen wurde die Verdampfung der Schicht, die kleiner als die monoatomige ist, auch in einem anderen Apparat beobachtet, in welchem sich der lange Wolframfaden (siehe Fig. 13)

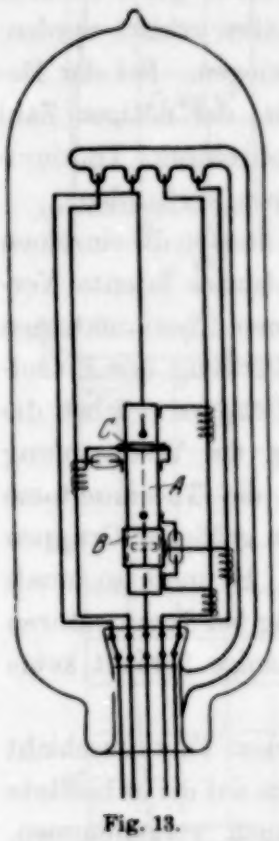


Fig. 13.

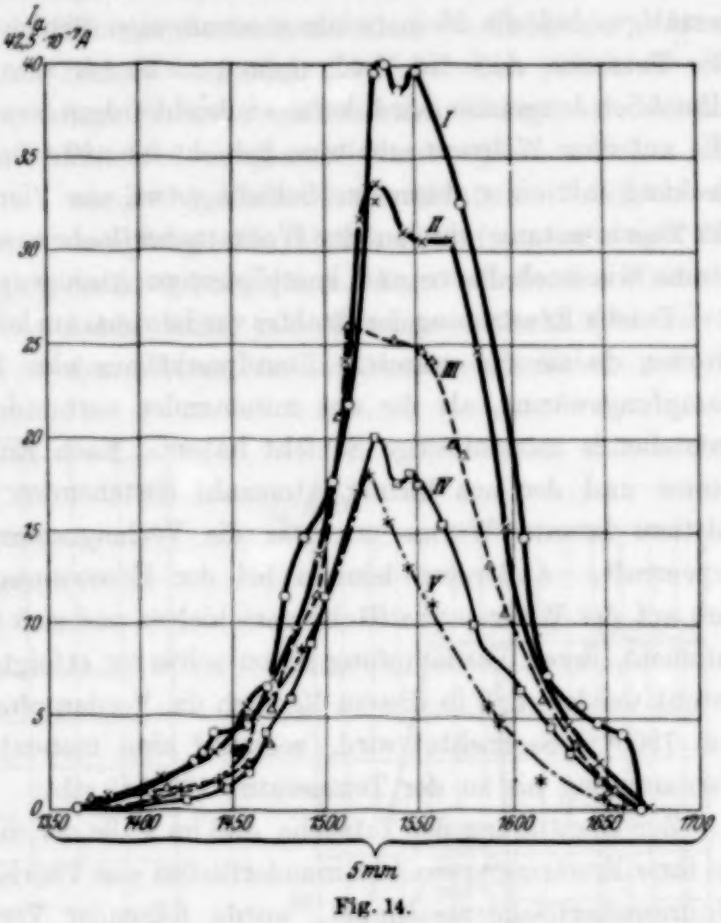


Fig. 14.

innerhalb der zylindrischen Anode A mit zwei Schlitzen befand. Gegenüber dem einen sehr engen Schlitz war eine Elektrode gelagert, auf welcher durch den Spalt im Zylinder die Emission B vom engen Teil des Wolframfadens gemessen wurde. Gegenüber dem zweiten Schlitz befand sich eine Spirale C aus thoriertem Wolfram, bei deren Erwärmung man mit Thorium einen engen Teil des Wolframfadens bedecken konnte. Der Zylinder mit der Elektrode und dem thorierten Faden konnte durch Klopfen auf dem Apparat längs des langen Wolframfadens verschoben werden. Die Lage

des Zylinders relativ zum Faden wurde mittels eines mit Skale versehenen Vergrößerungsrohres bestimmt, wobei ein Teilstrich dem Verschieben des Zylinders um 0,017 mm entsprach. Nach der Bedeckung einer Stelle des Wolframs mit Thorium wurde beim Verschieben des Zylinders mit der Elektrode die Emissionsmessung von verschiedenen Teilen des Wolframfadens ausgeführt. Die erhaltene Kurve ist in der Fig. 14 (Kurve I) aufgetragen. Wie wir sehen, hat Thorium auf Wolfram einen sehr kurzen Teil bedeckt. Bei Durchwärmen des Wolframfadens in Intervallen zwischen den Messungen kann man die allmähliche Abnahme der Kurve durch Thoriumverdampfung beobachten. In diesem Falle wird die Thoriumverdampfung aus der Schicht, die selbstverständlich kleiner als eine vielatomige ist, da andernfalls ein Anwachsen der Emission beobachtet wird, bei Temperaturen von 1030 bis 1200° C beobachtet. Die folgenden Kurven III, IV und V zeigen diese Verdampfung. Es ist charakteristisch, daß bei einer solchen Verminderung der Emission keine Verbreiterung des die Emission abgebenden Wolframbereichs entsteht. Dies zeigt, daß die Schicht mit einer Dicke, die kleiner als die monoatomige ist, unter unseren Bedingungen längs der Wolframoberfläche sich nicht ausbreitet. Eine solche Verbreiterung würde den erhaltenen Daten über die Stabilität der Schichten von verschiedener Bedeckung widersprechen. Es muß aber bemerkt werden, daß der erwähnte Versuch nur bis zu einer Temperatur von 1200° C vorgenommen wurde.

Die Gesamtheit der erhaltenen Resultate kann man folgendermaßen deuten. Sowohl die Schicht, die dicker als die monoatomige ist, wie auch die Schicht, die dünner als die einatomige ist, haben eine latente Verdampfungswärme, die kleiner ist, als die der monoatomigen. Am stabilsten erscheint darum die monoatomige Schicht. Bei der Erwärmung der auf Wolfram aufgetragenen dicken Thoriumschicht wird deshalb dies Metall teilweise verdampft, teilweise aber bis zu der Dicke der monoatomigen Schicht ausgebreitet.

Wenn wir aber die Schicht, die kleiner als die monoatomige ist, nehmen, so wird sie bei der Erwärmung entweder verdampfen (zuerst aus den kleineren Atomgruppen, oder auf Kosten der Grenzatome einer größeren Atomgruppe), oder sich in größeren Gruppen sammeln, die auf der Oberfläche monoatomige Flecken bilden. Die zweite Schicht der Thoriumatome wird fast dieselbe latente Verdampfungswärme wie das dicke Thorium haben, da diese Schicht durch Kohäsionskräfte mit den benachbarten Atomen und mit den unter ihnen liegenden verbunden ist. Die latente Verdampfungswärme der monoatomigen Thoriumschicht

ist größer; dies zeigt, daß die Bindung der Thoriumatome mit den unter ihnen liegenden Wolframatomen größer ist als mit Thoriumatomen im Falle der zweiatomigen Schicht. Die monoatomige Schicht auf der Wolframoberfläche ist, wie wir aus der Betrachtung der Austrittsarbeit sahen, polarisiert. Eine solche Polarisation der Thoriumatome könnte dazu führen, daß zwischen den einzelnen Thoriumatomen auf der Wolframoberfläche anstatt der gewöhnlichen Attraktionskräfte Abstoßungskräfte entstehen. Allein aus dieser Tatsache, daß die latente Verdampfungswärme der Schicht mit einer kleineren als monoatomigen Bedeckung geringer als für die einatomige ist, folgt, daß, obgleich bei der Polarisierung der Atome die Kräfte der gegenseitigen Abstoßung der Thoriumatome auch auftreten können, sie aber lediglich die Attraktionskräfte zwischen diesen Thoriumatomen, ohne deren Zeichen zu wechseln, vermindern.

Die beschriebenen Versuche tragen leider einen hauptsächlich qualitativen Charakter. Der Grundnachteil der Versuchsbedingungen liegt darin, daß die Bedeckung der Metalloberfläche mit fremden Atomen nicht genügend gleichförmig ausgeführt war. Zurzeit werden Versuche unternommen, um eine gleichförmigere Bedeckung zu erreichen und eine mehr quantitative Messung sowohl hinsichtlich der Größe der Austrittsarbeit der Elektronen, als auch der Größe der latenten Verdampfungswärme in ihrer Abhängigkeit von der auf die gegebene Oberfläche niedergeschlagenen Atomzahl auszuführen.

Leningrad, „Swetlana"-Werke, Physikalisches Laboratorium.

Photoelektrische Eigenschaften der unter der Wirkung von Wasserstoffatomen geänderten Kaliumoberfläche.

Von **S. Rijanoff** in Leningrad.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Es wurde die photoelektrische Empfindlichkeit des Kaliums untersucht, dessen Oberfläche während bestimmter Zeitintervalle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen (im Vakuum) der Einwirkung von Wasserstoffatomen unterworfen wurde. — Die Wasserstoffatome wurden nach der Langmuirschen Methode durch Dissoziation auf dem geglühten Wolfram hergestellt. — Aus der Größe der Wasserstoffdruckverminderung im Apparat in dem Zeitintervall, in welchem Kalium der Einwirkung von Wasserstoffatomen unterworfen war, konnte festgestellt werden, daß die Zahl der im Apparat verschwundenen Wasserstoffatome der Zahl der auf dem Wolfram entstandenen Wasserstoffatome gleich ist (nach den Langmuirschen Daten). Es wurde festgestellt, daß die photoelektrische Empfindlichkeit bei Zunahme der Dauer der Einwirkung von Wasserstoffatomen aufs Kalium zuerst stark steigt, wobei sie den Wert erreicht, der etwa 20- bis 40mal größer ist als die photoelektrische Empfindlichkeit des unbearbeiteten Kaliums und dann bis zu einer sich nicht mehr ändernden Größe abfällt, die von der Zeit, während welcher das Kalium der Wirkung des atomaren Wasserstoffs unterworfen war, unabhängig ist. Diese Grenzempfindlichkeit ist kleiner als die des reinen Kaliums. — Parallel mit der Ermittlung der Kaliumempfindlichkeit wurde mit Hilfe der manometrischen Methode die Anzahl der verschwundenen Wasserstoffatome bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, daß das Verschwinden der Wasserstoffatome zuerst mit fast konstanter Geschwindigkeit vor sich geht, dann allmählich langsamer wird und schließlich aufhört. — Es ist von Interesse, daß die Gesamtzahl der verschwundenen Wasserstoffatome, die dem Auftreten des minimalen Photostroms entspricht, die Anzahl der Wasserstoffatome, die dem maximalen Photostromwert entspricht, um das Doppelte übertrifft. Diese Zahl beträgt $3 \cdot 10^{16}$ Atome/cm^2 gleich der geometrisch richtigen (ebenen) Kaliumoberfläche. — Nimmt man Kalium, welches schon der Einwirkung von Wasserstoffatomen unterworfen wurde, mit einer Empfindlichkeit, die unterhalb der des Maximums liegt, so wächst mit der Erwärmung auf 60 bis 70° C die Empfindlichkeit mit der Zeit, erreicht ihren maximalen Wert und nimmt dann sehr langsam ab. — Bei Zimmertemperatur ist während 1 bis 2 Stunden die Empfindlichkeit bei allen ihren Werten stabil (der letzte Versuch wurde auf längere Zeitintervalle nicht ausgedehnt). — Im Jahre 1913 zeigten Elster und Geitel[1]), daß bei einer stabilen Gasentladung durch Wasserstoff (bei einem Druck von 2 bis 3 mm), der sich in einem Gefäß befindet, dessen Wände mit einer Kaliumschicht bedeckt sind, Kalium eine photoelektrische Empfindlichkeit erhält, die vielfach die Empfindlichkeit des unbearbeiteten Kaliums übertrifft. Die Polarität des Kaliums bei stiller Entladung ist auf das Resultat der Erscheinung ohne Einfluß. Dies läßt denken, daß dabei die neutralen, bei stiller Entladung sich bildenden Wasserstoffatome die Rolle des Aktivators spielen. Es scheint, daß die von Elster und Geitel entdeckte Erscheinung in einem Zusammenhang

[1]) J. Elster u. H. Geitel, Phys. ZS. **14**, 741, 1913.

mit der leider nicht quantitativen Arbeit von Olpin[1]) steht, in welcher Olpin die Änderung des Photoeffekts von Alkalimetallen untersuchte, wobei er sie mit feinen Schichten verschiedener Stoffe, z. B. Schwefel, Sauerstoff, Luft, Wasserdampf, Benzol, verschiedenen organischen Farben, Brom, Jod usw. bedeckte. Die Olpinsche Arbeit gibt einen qualitativen Hinweis auf die Existenz eines Maximums der photoelektrischen Empfindlichkeit, wenn man sie als Funktion derjenigen Zeit betrachtet, während der sich das Alkalimetall in Berührung mit dem aktivierenden Stoffe befand. Indessen folgt aus in unserem Laboratorium[2]) ausgeführten Untersuchungen, daß bei der Kondensation der fremdartigen Atome auf der Oberfläche einer metallischen Unterlage die Arbeit des Elektronenaustritts zuerst abnimmt, einen minimalen Wert bei einatomiger Schicht erreicht und dann wieder ansteigt, indem sie den Wert der Arbeit des Elektronenaustritts aus einer dicken Schicht der fremdartigen Atome erreicht. Die qualitativen Ergebnisse der Olpinschen Arbeit kann man, wie es scheint, in dieser Weise deuten.

Die Untersuchungsmethoden und die Ergebnisse. Der Gegenstand unserer Arbeit war die Untersuchung der Einwirkung der Wasserstoffatome aufs Kalium. Die Wasserstoffatome wurden nach der Langmuirschen Methode hergestellt, da diese die Möglichkeit gibt, die Zahl der entstehenden Atome quantitativ zu beurteilen. Außerdem ist es, von einer solchen Berechnung ausgehend, sehr einfach, während des Versuchs die Anzahl der in der Zeiteinheit entstehenden Wasserstoffatome so zu regulieren, daß auf der Oberfläche des Kaliums während der der Ausführung des Experiments entsprechenden Zeit sich eine gemischte Schicht bilden könnte. Dazu muß man nur die Temperatur des Wolframfadens und den Wasserstoffdruck entsprechend wählen.

Der bei der Arbeit benutzte Grundapparat (Photoelement) war von zwei verschiedenen Typen (Fig. 1). Der erste Typus bestand aus einem kurzen zylindrischen Glasballon, der mit einer eingeschmolzenen Platinelektrode zum Kontakt mit Kalium versehen war. Innerhalb des Ballons wurde ein M-förmiger Faden aus reinem Wolfram eingeklemmt, der sowohl als Quelle der Wasserstoffatome (bei entsprechend hoher Temperatur), als auch als Anode (im kalten Zustande) bei der Messung des Photostroms diente.

Der zweite spätere Typus (Fig. 2) bestand aus einem 15 cm langen Glaszylinder (ohne Grundflächen) von 3,5 cm Durchmesser, längs der Zylinderachse wurde mit Hilfe einer kleinen Nickelfeder ein Wolframfaden von 80 μ Durchmesser und 15,2 cm Länge ausgespannt. Der Wolframfaden spielte dieselbe Rolle wie in dem vorhergehenden Typus. In beiden Fällen

[1]) A. R. Olpin, Phys. Rev. **36**, 251, 1930.
[2]) Siehe die vorhergehende Arbeit.

wurde der Ballon mit einer Hochvakuumpumpe mittels einer kurzen Röhre verbunden, in der sich gleichzeitig auch die Ampulle mit dem vorher mehrmals unter Vakuum destillierten Kalium befand. Der molekulare Wasserstoff wurde durch die Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Bariumhydroxyd, zu dem etwas Pyrogallol zur Absorption des aus der Lösung ausgeschiedenen Sauerstoffs (der früher in dieser Lösung absorbiert war) zugesetzt war, erhalten. Der infolge der Elektrolyse auf der Anode entstandene Sauerstoff wurde unmittelbar nach außen abgeleitet. Das Trocknen des Wasserstoffs wurde zuerst mit Phosphorpentoxyd und dann mit zwei hintereinander geschalteten Fallen mit flüssiger

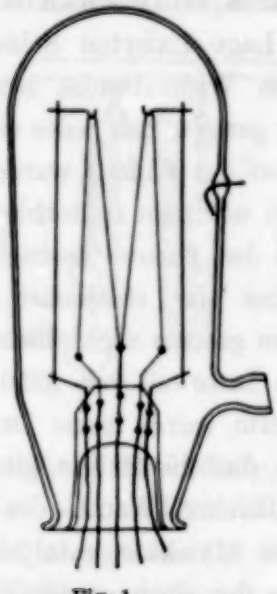


Fig. 1.

Fig. 2.

Luft ausgeführt. Die Regulierung des Anfangsdrucks des Wasserstoffs erfolgte durch partielles Auspumpen und wurde mit dem McLeodschen Manometer kontrolliert; mit Hilfe des letzteren wurden auch alle anderen manometrischen Messungen ausgeführt. Die Spiegelfläche des Kaliums wurde auf den Ballonwänden in folgender Weise erhalten: durch die Erwärmung mit einem Gasbrenner wurde Kalium aus dem oben erwähnten Röhrchen auf die Wände des Kolbens destilliert (gegen die Auspumprichtung). Mit der scharfen Flamme des Brenners wurde der Teil des Ballons von Kalium befreit, auf welchem man den Kaliumspiegel zu erhalten wünschte, nach dem Abkühlen der in solcher Weise erhaltenen reinen

Oberfläche wurde, durch nochmalige Erwärmung, das Kalium von den anderen Teilen des Ballons auf sie aufgetragen. Auf diese Weise erhielt man einen Kaliumspiegel, der $^3/_4$ der ganzen zylindrischen Ballonoberfläche bedeckte. Der Wolframfaden wurde vom Kalium durch Ausglühen befreit. Die Dicke der Kaliumschicht war von der Größenordnung von 0,01 bis 0,02 mm. Als Lichtquelle diente bei der Messung des Photostroms eine gewöhnliche Glühlampe (Farbtemperatur 2800° K), die sich in einem Abstand von 35 cm von dem Ballon des Photoelements befand. Der Versuch wurde in folgender Reihenfolge ausgeführt. Zuerst wurde das System durch Auspumpen auf ein Grenzvakuum von 10^{-6} bis 10^{-7} mm gebracht, während des Auspumpens wurde auch der Ballon mit dem Photoelement erwärmt und der Faden geglüht. Dann wurde die Temperatur des Fadens mit Hilfe eines Holborn-Kurlbaumschen Mikropyrometers beim vorher in fester Lage fixierten Schieber des die Temperatur des Heizfadens regulierenden Widerstandes bestimmt. Im folgenden blieb der Schieber während der ganzen Zeit jedes einzelnen Versuchs in gleicher Lage. Das Pyrometrieren des Fadens wurde im Wasserstoff ausgeführt, der den Druck hatte, bei welchem späterhin die Kaliumbearbeitung geschah. Die kalten Enden des Fadens betrugen 3 bis 5% seiner Gesamtlänge. Die Zeit, in welcher der stationäre Zustand des Glühens und Abkühlens eintrat, betrug im ganzen nicht mehr als 0,2 sec.

Beim Glühen des Wolframfadens im Intervall von 2250 bis 2890° K und beim Druck des Wasserstoffs 0,002 mm wurde keine Druckänderung beobachtet. Am wahrscheinlichsten ist es, daß die Hähne, gläserne Wände und Fallen, ebenso wie die kalten metallischen Wände des Gefäßes die Wiedervereinigungsreaktion der Atome in Moleküle katalysieren. Nach dem Pyrometrieren des Fadens wurde in der oben erwähnten Weise die Kaliumoberfläche (natürlich unter Auspumpen) ausgedehnt, ferner wurde der von ihr ausgehende Photostrom nach der gewöhnlichen Methode gemessen. Es sei bemerkt, daß der molekulare Wasserstoff die photoelektrische Empfindlichkeit des Kaliums bei wechselseitiger Berührung, wenigstens während der einige Minuten dauernden Zeit, nicht ändert. Das Glühen des Wolframs im Vakuum (die Temperatur bleibt dieselbe, wie bei dem Aktivieren im Wasserstoff) ist ebenfalls während 1 bis 5 sec ohne Einfluß auf die photoelektrische Empfindlichkeit des Kaliums. Dies hat auch im Laufe der Arbeit als Kriterium der Reinheit des Wasserstoffs und Sorgfältigkeit der Entgasung des Wolframfadens gedient. Die Bearbeitung des Kaliums mittels des atomaren Wasserstoffs wurde folgenderweise ausgeführt. In das System wurde Wasserstoff eingelassen bis zu demselben

Druck, bei welchem in diesem einzelnen Experiment das Pyrometrieren des Fadens ausgeführt wurde. Ferner wurde für die Zeit von 1 sec der Faden auf die gewünschte und früher gemessene Temperatur gebracht. Der Wasserstoff wurde evakuiert und der photoelektrische Sättigungsstrom gemessen. Nachdem wurde die zweite, dritte usw. Bearbeitung ganz analog der ersten vorgenommen. In einigen Versuchen wurde die Einschaltung des Fadens in Intervallen kleiner als 1 sec ausgeführt (bei sehr hoher Wolframtemperatur). Bei niedrigen Temperaturen des Wolframfadens war das 1 sec dauernde Aktivieren zu klein, darum wurde jedes Aktivieren während einiger Sekunden mit Pausen, die dazu notwendig waren, um eine Temperaturerhöhung des Kaliums zu vermeiden, vorgenommen. Es muß betont werden, daß das Potentialgefälle des Fadens kleiner als die Ionisierungsspannung von Wasserstoffatomen ist, was die

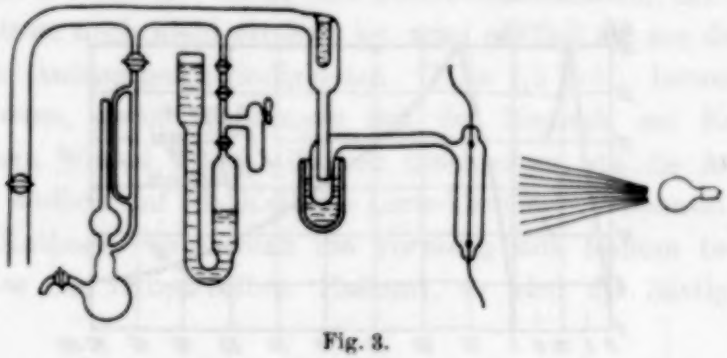


Fig. 3.

Möglichkeit einer Ionenbildung ausschließt. Die Kurven für die Abhängigkeit der photoelektrischen Empfindlichkeit von der Zeit sind in den Fig. 4, 5, 6 angegeben. (In den Figuren ist i_0 der Photostrom vom unbearbeiteten Kalium, i derjenige vom bearbeiteten.) Daraus ist es ersichtlich, daß die Kurve mit der Zeit steil ansteigt und ein Maximum erreicht, dessen relative Größe $i/i_0 = 30$ beträgt. Ferner nimmt die Empfindlichkeit ab, erreicht ihren minimalen Wert $i/i_0 = 0{,}86$ und ändert sich weiter nicht. Die relative Größe des Photostroms im Maximum und Minimum hängt weder vom Wasserstoffdruck (im untersuchten Bereich von 0,002 bis 0,05 mm), noch von der Temperatur des Wolframfadens (im Bereich von 2900 bis 2100° K) ab. Diese beiden Faktoren beeinflussen nur die Geschwindigkeit des Bearbeitungsprozesses. Aus der Lage des Photostrommaximums in der Zeit (bei der Annahme, daß das Maximum des Photostroms immer bei einer und derselben Menge des absorbierten atomigen Wasserstoffs eintritt; aus den Versuchen ist diese Menge nicht ersichtlich, da die Absorptionswärme nicht gemessen wurde) konnte die Dissoziationswärme

der Wasserstoffmolekeln an glühendem Wolfram ungefähr berechnet werden. Dazu wurden die von Langmuir angegebenen Formeln, die sich auf niedrige Wasserstoffdrucke beziehen, angewandt. Durchschnittlich wurde für die Dissoziationswärme 125 kcal erhalten.

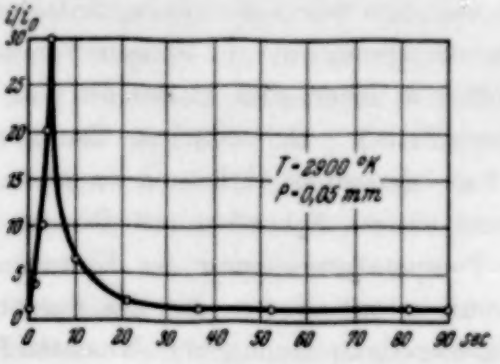


Fig. 4.

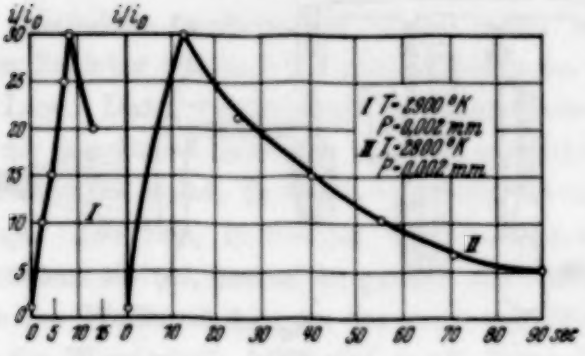


Fig. 5.

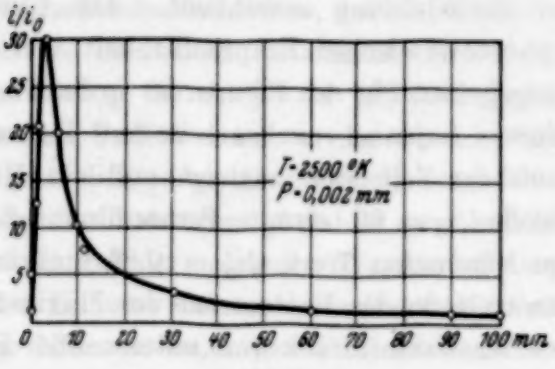


Fig. 6.

Die angegebene Kurve des Photostroms als Funktion der Zeit ist relativ zur Maximumlage asymmetrisch. Dieser Umstand wird unten erklärt. Es ist von Interesse auf die Tatsache hinzuweisen, daß die Kaliumoberfläche bei der Bearbeitung ihre Farbe ändert: zunächst wird sie aus einer glänzenden violettrot, weiter bläulich und dann wieder von stark ausgeprägtem Glanz. Alle oben erwähnten Resultate sind mit Hilfe des Apparats des ersten Typus

erhalten. Durch die komplizierte Form des Wolframfadens und seine Lage relativ zu den Kolbenwänden ist die Zahl der auf verschiedene Teile der Kaliumoberfläche auffallenden Atome sehr verschieden, infolgedessen wird eine, wenn auch nur angenäherte, Bestimmung der Größe und Zeitlage des Maximums ganz unmöglich. In dem Apparat des zweiten Typus wird dies durch die Anwendung der zylindrischen Anordnung vermieden. Die Abhängigkeit zwischen dem relativen Wert des Photostroms und der Bearbeitungszeit blieb dem Charakter nach dieselbe, wie in dem vorhergehenden Falle; unter dem Photostrom ist dabei der Sättigungsstrom im Vakuum zu verstehen. Der Wert des letzten wurde den Volt-Ampere-Charakteristiken entnommen. Am charakteristischsten für die Abhängigkeit ist die Tatsache, daß das Auftreten des Sättigungsstroms bei sehr hoher Potentialdifferenz stattfindet (40 bis 80 Volt). Das erklärt sich aus den Dimensionen des Apparats; bei Potentialdifferenzen, bei denen der Sättigungsstrom noch nicht erreicht ist, wird ein Teil der aus dem Kalium mit kleinen Anfangsgeschwindigkeiten (1 bis 1,5 Volt) heraustretenden Photoelektronen, deren Richtungen mit der Normale zur Kaliumoberfläche größere Winkel bilden, Bahnen beschreiben, die die Anode nicht treffen und endlich auf die Kathode zurückkommen. Benutzt man den Faden als Kathode, wobei man ihn vorläufig mit Kalium bedeckt (als Anode diente das unbearbeitete Kalium), so wird der Sättigungsstrom

Tabelle 1.

Versuchsbedingungen: $T = 1820^0$ K, $p = 0{,}084$ mm, $S = 115$ cm, τ = Gesamtzeit der Kaliumbearbeitung, $\Delta\tau$ = Zeitdauer, $N_n = \frac{2\,\Sigma_n \Delta p \cdot V}{760 \cdot S} \cdot \nu$, $\nu = 2{,}57 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$, V = Wasserstoffvolumen = 450 cm³, S = Kaliumoberfläche = 115 cm², $\Delta p = p_1 - p_2$ während einer Bearbeitung. N_n = Zahl der während n Bearbeitungen absorbierten Wasserstoffatome/1 cm² Kaliumoberfläche.

$\Delta\tau$	τ	p_1	p_2	Δp	N_n	i/i_0
0	0	0	0	0	0	1
1″	1″	0,084	0,042	0,042	$0{,}87 \cdot 10^{16}$	8,6
1	2	0,086	0,044	0,042	1,74	13,6
1	3	0,086	0,048	0,038	2,54	18,0
1	4	0,086	0,052	0,034	3,24	5,8
1	5	0,084	0,055	0,030	3,90	4,7
1	6	0,084	0,056	0,028	4,42	4,3
1	7	0,084	0,064	0,020	4,85	3,0
1	8	0,086	0,074	0,012	5,16	1,7
1	9	0,084	0,080	0,004	5,20	1,3
1	10	0,084	0,081	0,003	5,27	0,88
1	11	0,084	0,0825	0,0015	5,30	0,86
5	16	0,084	0,0825	0,0015	5,33	0,86

schon bei 1 bis 2 Volt erreicht. Mit demselben Apparat wurde auch die beim Glühen des Wolframfadens im Wasserstoff beim Vorhandensein des Kaliums entstehende Absorption des atomigen Wasserstoffs untersucht. Wir müssen die gesamte Absorption auf Kosten der Absorption durch Kalium ansehen, da wie oben erwähnt wurde, ohne Kalium keine Absorption beobachtet wird. Experimentell wurde diese Absorption durch die Differenz des Wasserstoffdrucks, die mittels eines McLeodschen Manometers sowohl vor als auch nach dem Fadenglühen gemessen wurde, gefunden. Aus gaskinetischen Gesetzen kann die Zahl der durch 1 cm² Kaliumoberfläche absorbierten Wasserstoffatome (wobei man die Oberfläche als geometrisch eben annimmt) während einer beliebigen Anzahl der Bearbeitungen festgestellt werden; dazu sind nur die Änderung des Wasserstoffdrucks während jeder einzelnen Bearbeitung, Wasserstoffvolumen und die Größe der Kaliumoberfläche erforderlich. Die Formel, nach der diese Berechnung ausgeführt wurde, ist in der Tabelle angegeben,

Tabelle 2. $T = 2300°$ K, $S = 150$ cm².

$\Delta\tau$	τ	p_1	p_2	Δp	N_n	i/i_0
0	0	0	0	0	0	1,00
1″	1″	0,044	0,018	0,026	$0{,}8 \cdot 10^{16}$	23,5
1	2	0,044	0,014	0,025	1,57	37,0
1	3	0,042	0,018	0,024	2,31	44,0
1	4	0,042	0,023	0,019	2,90	45,0
1	5	0,040	0,023	0,017	3,45	46,2
1/2	5,5	0,042	0,032	0,010	3,75	45,5
2	7,5	0,042	0,016	0,02	4,55	32,0
2	9,5	0,046	0,021	0,025	5,32	24,0
2	11,5	0,045	0,026	0,019	5,70	17,5
3	14,5	0,040	0,020	0,020	6,20	12,5
2,5	17,0	0,042	0,030	0,012	6,45	10,0
1	18,0	0,043	0,038	0,005	6,52	9,0
2	20,0	0,042	0,036	0,006	6,59	7,5
2	22,0	0,046	0,042	0,001	6,65	7,2
2,5	24,5	0,045	0,042	0,003	6,70	6,6
5,5	30,0	0,042	0,0395	0,0025	6,75	6,0
5	35,0	0,042	0,039	0,003	6,82	4,5
4	39,0	0,042	0,030	0,003	6,90	3,0
5	44	0,045	0,043	0,002	6,85	2,7
17	60	0,045	0,044	0,001	6,98	1,2
13	73	0,046	0,045	0,005	7,00	0,9
7	80	0,045	0,045	0,005	7,00	0,85
5	5					
10	90	0,045	0,045	0,0005	7,00	0,85
5	5					
5	95	0,044	0,045	0,0005	7,00	0,86
5	5					
5	100	0,045	0,045	0,0005	7,00	0,85

in welcher alle zur Absorption gehörenden Daten mitgeteilt sind (Tabelle 1 und 2); zu gleicher Zeit sind die entsprechenden relativen Werte des Photostroms angeführt.

Bei dem Versuch, dessen Resultate in der Tabelle 2 angegeben sind, wurde jede Bearbeitung zur Vermeidung der Schichterwärmung mit Pausen ausgeführt. Außer der erwähnten Zeit dauerte noch jede Bearbeitung 15 Minuten. Während dieser 15 Minuten wurde bei jeder Bearbeitung (durchschnittlich 8 Sekunden) keine Änderung beobachtet. Der relative Wert des Photostroms schwankte (unregelmäßig) zwischen 0,85 und 0,87.

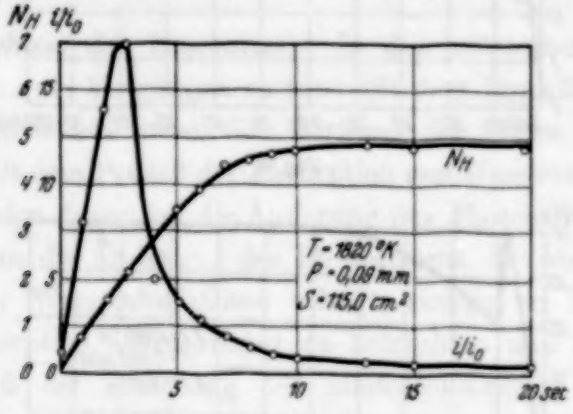


Fig. 7.

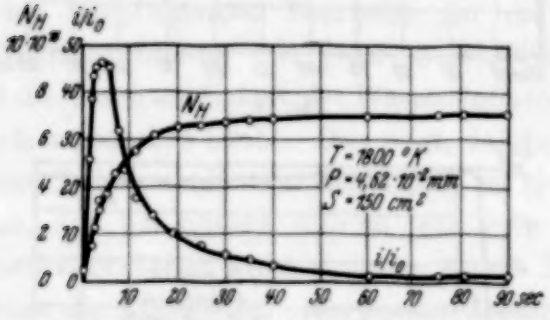


Fig. 8.

Nach den Daten dieser Tabellen sind die Kurven B und B' aufgetragen. Aus den Angaben ist ersichtlich, daß im Anfang des Prozesses die Absorption des atomaren Wasserstoffs durch Kalium sehr rasch mit fast konstanter Geschwindigkeit vor sich geht, dann langsamer wird und endlich völlig aufhört. Ferner ist, wie man aus der Tabelle sieht, die Gesamtzahl der absorbierten Atome (während des ganzen Prozesses) genau zweimal so groß wie die Zahl der vom Kalium im Moment des Auftretens des Maximums des Photostroms absorbierten Wasserstoffatome (Fig. 7 und 8). Wird bearbeitetes Kalium mit unterhalb des Maximums liegenden photoelektrischen Empfindlichkeit einer gleichmäßigen Erwärmung bis zu 60 bis 80° C unter-

worfen, wozu es in ein geeignetes Bad gebracht wird, so beginnt der Photostrom mit der Zeit anzuwachsen, erreicht seinen maximalen Wert und fällt dann sehr langsam ab (Fig. 9 und 10). Die Erwärmung des bearbeiteten Kaliums mit der maximalen Empfindlichkeit führt nur zu ihrer

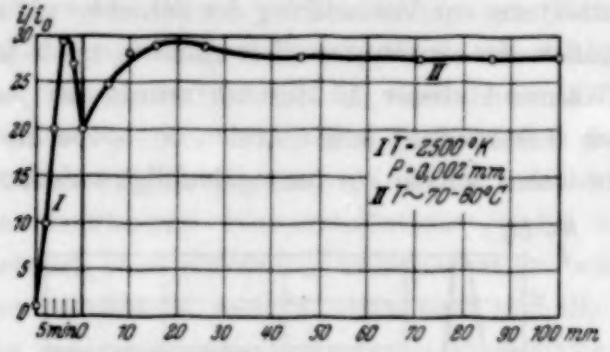


Fig. 9.

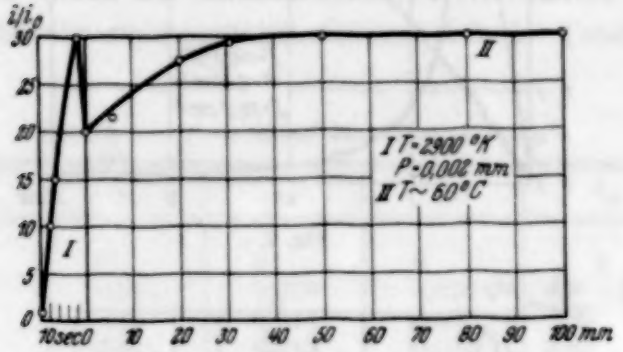


Fig. 10.

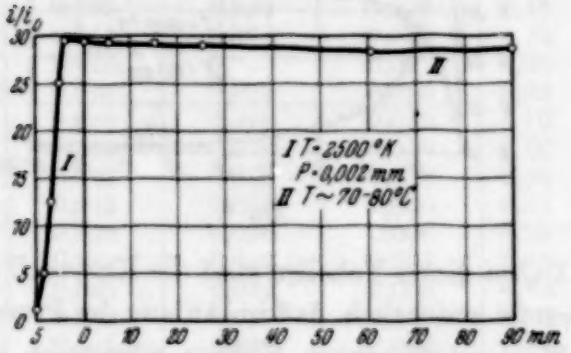


Fig. 11.

sehr langsamen Abnahme (Fig. 11). Ein ähnlicher in einem geschlossenen Volumen ausgeführter Versuch zeigt, daß bei der Erwärmung sich Wasserstoff ausscheidet, dessen Anwesenheit aus seinem Spektrum festgestellt werden konnte. Die Erwärmung im geschlossenen Volumen bei 200 bis 250° C hat das volle Austreten des während der ganzen Bearbeitung adsorbierten Wasserstoffs aus Kalium zur Folge. Bei Zimmertemperatur

ändert sich die Empfindlichkeit im Maximum während unbestimmt langer Zeit nicht. Während 1 bis 2 Stunden ist die Empfindlichkeit bei beliebigen bei der Bearbeitung erhaltenen Werten stabil (auf längere Zeiten wurde der Versuch nicht ausgedehnt).

Mit dem zweiten Apparat wurden dieselben Versuche, wie bei dem ersten ausgeführt, d. h. Versuche, die die Wirkung des molekularen Wasserstoffs auf Kalium, des geglühten Wolframs bei Abwesenheit des Wasserstoffs und den Effekt beim Fehlen des Kaliums zeigten. Die Resultate dieser Versuche stimmen mit den mit dem ersten Apparat erhaltenen überein.

Die Besprechung der Ergebnisse. In den erörterten Erscheinungen haben wir es mit zwei Vorgängen zu tun: mit dem Prozeß der Dissoziation der Wasserstoffmolekeln unter der Wirkung der hohen Temperatur des Wolframs und mit dem Prozeß der Absorption von Wasserstoffatomen durch Kalium. Die Folge davon ist die Änderung des Photostroms von Kalium. Man hat also, um die Änderung des Photostroms, die unter der Wirkung der absorbierten Wasserstoffatome erfolgt, richtig zu beschreiben, den Prozeß der Absorption ausführlicher zu betrachten und ihm den parallel gehenden Prozeß der Änderung der photoelektrischen Empfindlichkeit gegenüberzustellen. Aus den Kurven der Wasserstoffabsorption ersieht man, daß bei den nachfolgenden Bearbeitungen die Anzahl der verschwindenden Wasserstoffatome mit jeder Bearbeitung allmählich abnimmt, während die Geschwindigkeit der Wasserstoffatombildung auf dem Wolfram praktisch ungeändert bleibt. Dies zeigt, daß bei den wiederholten Aktivierungen eine Teilrekombination der Atome in Moleküle stattfindet. Man kann zeigen, daß bei reinem Kalium (die erste Bearbeitung) eine solche Rekombination praktisch nicht eintreten kann. Dies kann bewiesen werden, indem man die Anzahl der absorbierten Atome während der Zeit der ersten Bearbeitung mit der Menge des atomaren Wasserstoffs vergleicht, welche nach den Langmuirschen Daten sich bei unseren Versuchsbedingungen bilden müßte. Dabei wird vorausgesetzt, daß der stationäre Zustand, der bei Langmuir (innerhalb des Wolframs) stattfindet, sich in einer im Vergleich mit der Zeit der ersten Bearbeitung kurzen Dauer ausbildet. Die Tabellen 3 und 4 zeigen, in welchem Maße unsere Voraussetzung über die Gleichheit der Absorptions- und Bildungsgeschwindigkeiten des atomaren Wasserstoffs mit den Versuchsdaten stimmt. In den Tabellen sind der Anfangsdruck des Wasserstoffs p aufgeführt, sein Druck nach der ersten einsekundigen Bearbeitung p_2, die Differenz beider Drucke $\Delta p = p_1 - p_2$, der mittlere Druck während der Zeit der ersten Bearbeitung

$p_0 = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)$, die relative Änderung des Druckes p/p_0, welcher dem Verhältnis der Anzahl N_n der verschwundenen Molekeln, also der Hälfte der Zahl der verschwundenen Atome zur Zahl N der Wasserstoffmolekeln, die während derselben Zeit die Oberfläche des Wolframs getroffen haben, gleich ist. Nimmt man an, daß die Zahl der auf dem Wolfram dissoziierten Molekeln gleich der Zahl der verschwundenen Molekeln ist, so ist ε die Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffdissoziation unter der Wirkung der hohen Wolframtemperatur.

V = Volumen des Systems (Wasserstoff) = 450 cm³, S_w = Oberfläche des Wolframfadens = 0,008 cm · 15,2 cm = 0,35 cm², C = arithmetisch mittlere Geschwindigkeit der Wasserstoffmolekeln bei ihrer der Temperatur der Wand gleichen Temperatur (Kaliumoberfläche), $t = 300^0$ K, $C = 1{,}7 \cdot 10^5$ cm/sec.

Indem man in die Formel die Zahlenwerte einsetzt, erhält man für

$$\varepsilon = \frac{\frac{\nu \Delta p}{760} \cdot V}{\frac{\nu}{4} \frac{p_0 C}{760} S} = \frac{4\nu}{SC} \cdot \frac{\Delta p}{p_0}.$$

Die Zahl der sich in der Zeiteinheit an der Flächeneinheit des Wolframs bildenden Wasserstoffatome ist nach Langmuir

$$\omega = \frac{w \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}}{4{,}15 \cdot \pi d \cdot (2q \cdot 10^3)}, \quad N = \frac{\nu}{4} \frac{p_0 \cdot C}{760},$$

$2q = 54$ kcal (Dissoziationswärme pro Grammatom gerechnet), $d = 75\,\mu$ (Fadendurchmesser).

Es bedeutet hier W die Wärmemenge (in Watt), die durch Wasserstoffatome von 1 cm Wolframlänge in einer Sekunde abgeführt wird. Berechnet man in dieser Weise die Zahl $\frac{1}{2} \frac{w \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}}{4{,}15 \cdot 3 \cdot 0{,}0075 \cdot 5410^3}$ der in einer Sekunde an einem Quadratzentimeter dissoziierten Wasserstoffmolekeln und bezieht man sie auf die Zahl N der Molekeln, die in 1 sec auf 1 cm² der Wolframoberfläche entfallen, so bekommen wir die Größe ε_0, die unserer Größe ε äquivalent ist. Inwieweit diese beiden Werte übereinstimmen, ist aus den Tabellen 3 und 4 zu ersehen.

Bei $p_0 = 0{,}08$ mm und $T = 2300^0$ K wurde der Wert $\varepsilon = 0{,}13$ erhalten. Nach Langmuir ist bei 0,2 mm $\varepsilon_0 = 0{,}11$, bei 0,04 mm $\varepsilon_0 = 0{,}20$.

Wie wir aus den angeführten Zahlen sehen, ist die Geschwindigkeit der Wasserstoffatombildung auf dem Wolframfaden der Absorptionsgeschwindigkeit der Kaliumatome gleich (am Anfang des Prozesses). Daraus folgt, daß bei dem Aufprallen auf die reine Kaliumoberfläche jedes auffallende

Tabelle 3.

p_1	p_2	Δp	p_0	$\Delta p/p_0$	ε
0,020	0,012	0,008 mm/sec	0,017	0,48	0,015
0,037	0,016	0,021	0,026	0,81	0,024
0,041	0,019	0,021	0,030	0,67	0,021
0,052	0,028	0,024	0,040	0,60	0,018
0,084	0,042	0,042	0,063	0,67	0,020
0,092	0,046	0,046	0,070	0,65	0,019
0,105	0,056	0,049	0,080	0,63	0,018

Tabelle 4. $T = 1800^0$ K.

p_0	W	ε_0
0,015	0,007 Watt	0,017
0,039	0,019	0,019
0,210	0,068	0,012

Atom durch sie adsorbiert wird (was anscheinend bei dem ersten Stoß geschieht). Bei den nachfolgenden Bearbeitungen fällt ein Teil der Wasserstoffatome auf die schon bedeckte Oberfläche. Dabei vermindert sich die Adsorptionswahrscheinlichkeit, und die Atome, die von der besetzten Oberfläche unverändert zurückgeworfen werden, fallen entweder auf den nicht besetzten Teil der Oberfläche und werden durch sie adsorbiert, oder rekombinieren auf Katalysatoren mit anderen Atomen oder untereinander. Betrachten wir ferner den Absorptionsprozeß, so sehen wir, daß die Anzahl der absorbierten Wasserstoffatome, die dem Maximum der photoelektrischen Empfindlichkeit entspricht, genau die Hälfte der gesamten Menge der adsorbierten Atome ausmacht.

Tabelle 5.

T	p	N_1	N_2	N_2/N_1
1820^0 K	0,105 mm	$2{,}8 \cdot 10^{16}$	$6{,}44 \cdot 10^{16}$	2,3
	0,092	2,5	4,50	1,8
	0,084	2,9	5,8	2,0
	0,052	2,8	5,6	2,0
	0,042	3,3	7,0	2,15
	0,021	2,1	3,6	1,75
2300^0 K	0,080	3,0	6,2	2,0

Dieselben Resultate kann man auch aus der Fig. 12 ersehen, wo der Photostrom zu der Menge des absorbierten Wasserstoffs in Beziehung gesetzt ist. Dies kann folgendermaßen interpretiert werden. Nimmt man an, daß wir bei dem Maximumwert eine einatomige Schicht haben, so wird die letzte Schicht zweiatomig. Diese Voraussetzung kann damit in Verbindung gebracht werden, daß wir im Maximum des Photostroms die kleinste

Austrittsarbeit der Elektronen haben, die, wie bekannt, bei einatomigen Schichten auftritt (Thorium auf Wolfram, Barium auf Nickel). Unter dieser Voraussetzung kann das Bild der Adsorption in folgender Weise gezeichnet werden. Die einatomige Schicht (die Schicht des Photomaximums) erscheint, wie der Versuch mit der Erwärmung gezeigt hat, am stabilsten. Die folgende adsorbierte Portion, die quantitativ der ersten gleich ist, bildet sich noch auf der Kaliumoberfläche, obgleich sie auch weniger stabil ist. Die Bindungskräfte, die die Wasserstoffatome bei ihrem Aufprallen auf die reine Kaliumoberfläche zurückhalten, sind bei der nachfolgenden Kondensation schon bedeutend geschwächt. Die folgenden Adsorptionsportionen entstehen gar nicht. Die Frage nach der Lagerung der Wasserstoffatome der ersten und zweiten Portion bleibt zurzeit noch offen. Z. B. ist die Wahrscheinlichkeit nicht ausgeschlossen, daß die erste Wasserstoffportion sich unterhalb der einatomigen Schicht der Kaliumoberfläche lagert, und die zweite oberhalb dieser. Nimmt man an, daß die Schicht der maximalen Empfindlichkeit eine einatomige Schicht ist, so ist es interessant, ihre mögliche Lagerung zu berechnen. Der Versuch zeigt, daß für die Bildung der Schicht der maximalen Empfindlichkeit $3 \cdot 10^{16}$ Wasserstoffatome/cm² adsorbiert werden. Nimmt man an, daß auf der Oberfläche sich eine Schicht KH bildet (ein Wasserstoffatom auf ein Kaliumatom der Oberfläche), so wird in diesem Falle die Zahl der Wasserstoffatome, die für die Bildung einer einatomigen Schicht notwendig ist, $= 0{,}08 \cdot 10^{16}$ Atome/cm². Unter der Voraussetzung, daß die Wasserstoffatome (Atomdurchmesser etwa 1 Å) ein dicht besetztes flaches Gitter bilden, erhalten wir für die Anzahl der Wasserstoffatome $1{,}2 \cdot 10^{16}$. Würden endlich die Wasserstoffatome auf der Oberfläche der Kaliumatome, die dem Braggschen Bilde gemäß als Kugeln im zentrierten Würfelgitter betrachtet werden, dicht aneinander gelagert sein, so erhalten wir den Wert $2{,}7 \cdot 10^{16}$.

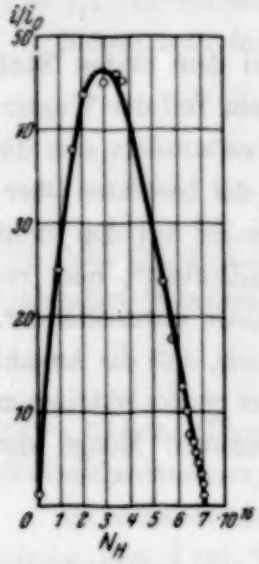


Fig. 12.

Zum Schluß halte ich es für eine angenehme Pflicht, Herrn Professor P. I. Lukirsky, A. I. Schalnikoff und S. A. Wekschinsky für das vorgeschlagene Thema und die Leitung der Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Leningrad, „Swetlana"-Werke, Physikalisches Laboratorium.

Über die Absorption des metastabilen und ionisierten Stickstoffs durch Magnesium.

Von **P. I. Lukirsky** und **S. W. Ptizyn** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1931.)

Es wurde die Absorption der neutralen, metastabilen und ionisierten Stickstoffmoleküle durch eine Magnesiumschicht untersucht. 1. Man fand, daß die neutralen Moleküle nur beim schnellen Verdampfen von Magnesium in bedeutender Anzahl absorbiert werden; bei einer schon vorher aufgetragenen Schicht hingegen beträgt die Adsorption lediglich einen geringen Teil dessen, was bei der Magnesiumkondensation absorbiert wird. — 2. Es wird hier gezeigt, daß bei der Stickstoffionisation durch Stoßentladung eine intensive Stickstoffabsorption durch eine Magnesiumschicht vor sich geht. Die in der Zeiteinheit absorbierte Stickstoffmenge ist dem positiven Strom auf Magnesium proportional. Bei der ionisierten Absorption von Stickstoffmolekeln bildet der Stickstoff beim Auftreffen auf eine reine Magnesiumschicht Nitrid Mg_3N_2, was durch unmittelbare Analyse gezeigt wurde. Bei solcher Absorption findet die Freigabe von Stickstoff bis 100° praktisch nicht statt. — 3. Besondere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Stickstoffabsorption und positiver Strom auf Magnesium beim Zusammenstoß von Stickstoff mit Elektronen von 8 Volt Geschwindigkeit beginnt. In diesem Falle geht die Absorption (mit Reaktion) auf Kosten der metastabilen Stickstoffmolekeln. Der positive Strom hingegen wird dadurch bedingt, daß auf Kosten der Energie der metastabilen Moleküle aus Magnesium wie auch aus anderen Metallen eine Loslösung von Elektronen stattfindet.

Um ein hohes Vakuum zu erhalten, verdampft man gewöhnlich Magnesium oder irgendein anderes Metall innerhalb des Vakuumgeräts. Aber die zahlreichen Versuchsergebnisse geben kein klares Bild von der Erscheinung der Gasabsorption. Ferner ist es auch bekannt, daß im Augenblick der Entladung im Gas dessen Absorption sich bedeutend verstärkt. Campbell und New[1]) und Newman[2]) wiesen zuerst auf die Zusammenhänge zwischen der Ionisation des Gases und dessen Absorption hin. Die ausführliche von Pietsch[3]) verfaßte kritische Untersuchung all dieser Arbeiten zeigt hingegen, daß der Mechanismus der bei solcher Ionisation stattfindenden Erscheinung noch nicht als vollständig geklärt betrachtet werden kann. Der Zweck vorliegender Arbeit besteht eben in ausführlicher Erforschung der Stickstoffabsorption durch Magnesium unter möglichst einfachen und reinen Bedingungen. Dabei wurde sowohl die Absorption

[1]) N. R. Campbell u. E. G. New, Phil. Mag. (6) **25**, 353, 1913.
[2]) F. H. Newman, Phil. Mag. (6) **44**, 215, 1922.
[3]) E. Pietsch, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **5**, 1926.

von neutralen Stickstoffmolekeln als auch die durch Bombardement von Stickstoff mit Elektronen stattfindende Absorption untersucht.

Die Untersuchungsmethode. Die Vakuumanordnung, in welcher die Beobachtungen stattfanden, ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Nach der Ölpumpe ($p = 0{,}01$ mm Hg) wurde die metallische Diffusionspumpe von Langmuir eingeschaltet, mit welcher unter vorliegenden Versuchsbedingungen ein Druck bis zu 10^{-6} mm Hg erreicht werden konnte. Der Gasdruck wurde mit einem Manometer des Piranitypus gemessen. Das Manometer (A) bestand aus einem Platinfaden von 0,025 mm Durchmesser und 30 cm Länge, der in ein schmales (8 mm Durchmesser) Glasröhrchen eingesetzt war. Der Platinfaden wurde mit einer Molybdänfeder längs der Achse des Röhrchens gestreckt. Solch eine Manometerform ist günstig, weil sie einen kleinen Rauminhalt von 10 bis 12 cm³ aufweist; ferner gibt die geringe Entfernung zwischen Faden und Rohrwand die Möglichkeit, die Beobachtungen bis zu Drucken von 0,05 mm durchzuführen. Das Manometer bildete einen der Zweige der Wheatstoneschen Brücke und wurde mit einem Strom von 10 mA beheizt, und zwar aus derselben Batterie, welche auch die Brücke selbst speiste. Das Manometer behält über den ganzen Bereich bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ mm die lineare Abhängigkeit des Fadenwiderstandes vom Gasdruck bei, weswegen es möglich war, bei Drucken von $2 \cdot 10^{-2}$ mm Druckschwankungen von der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-6} mm zu messen. Bei größeren Drucken hört die Charakteristik des Manometers auf, linear zu sein, und bei 0,1 mm hängt die Fadenabkühlung vom Druck nicht mehr ab. Vor jedem Versuch wurde das Manometer mit einem McLeodschen Manometer geeicht, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß die Quecksilberdämpfe weder in das Piranimanometer, noch in das Grundgerät (B) gelangen konnten. Bei allen Versuchen wurden die Wände des Ballons B, des Piranimanometers und aller Verbindungsröhren vorher 5 bis 6 Stunden unter ununterbrochenem Auspumpen bis auf 400° C ausgeheizt. Bei solchem Entgasungsprozeß fand innerhalb eines Versuchs (1 bis 2 Stunden) keine Gasausscheidung durch Glaswände statt; dagegen konnte man beim Gaseintritt in das System im ersten Moment sogar eine geringe Gasabsorprion beobachten.

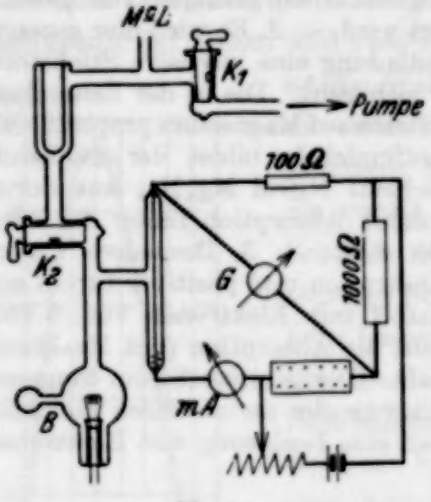


Fig. 1.

Versuche mit neutralen Gasen. Zur Erforschung der Absorption der neutralen Gase, hauptsächlich Stickstoff, befand sich das Magnesium entweder innerhalb der Wolframspirale oder in einem Platinschiffchen. Sowohl die Spirale als auch das Schiffchen konnten mittels Platindurchführungen durch den Strom erhitzt werden. Vor dem Versuch wurden das Magnesium und die Spirale entgast. und zwar durch vorsichtige Erhitzung bis zu etwa 500°, einer Temperatur, bei welcher ein merkliches Verdampfen von Magnesium nicht beobachtet wurde. Der Versuch wurde folgendermaßen durchgeführt: die Temperatur des Magnesiums wurde erhöht, bis ein langsames Verdampfen begann. Die ganze sich dabei ausscheidende Gasmenge wurde mittels ununterbrochen wirkender Pumpen entfernt, wobei der Druck nicht höher als bis 10^{-4} mm Quecksilbersäule stieg. Nach dem Auftragen einer reinen Magnesiumschicht wurde der Ballon B mittels der Hähne k_2 und k_1 mit dem übrigen Teil des Systems verbunden, in welches Stickstoff bis zum bestimmten Druck ($4 \cdot 10^{-2}$ mm) eingeführt war. Dabei wurde eine geringe Gasabsorption beobachtet. Innerhalb einer Stunde wurde das Gas weniger absorbiert, als es für eine monomolekulare Schicht nötig ist. Daher konnte von irgendeiner Absorption in die Tiefe keine Rede sein. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Strohhäcker[1]) über die Luftabsorption durch eine Goldfolie überein. Zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht, bestimmbar durch Wägen bei atmosphärischem Druck, sind nach seinen Messungen $\sim$ 30 Stunden erforderlich. Beim Gasauspumpen entfernt sich der adsorbierte Stickstoff leicht vom Magnesium. Eine bedeutend größere Stickstoffmenge kann absorbiert werden, falls die Absorption im Augenblick der Magnesiumverdampfung stattfindet. In diesem Falle wurde der Versuch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt. Zuerst wurde das Gas (Stickstoff, oder Sauerstoff, oder CO, oder CO_2) eingeführt und hinterher wurde das vorher entgaste Magnesium verdampft. Die gesamte Gasmenge, die beim schnellen Verdampfen absorbiert werden kann, ist um ein Vielfaches größer als im Falle der Oberflächenabsorption. Z. B. fiel beim Rauminhalt des Systems von 200 cm³ und Stickstoffanfangsdruck von 0,05 mm der Druck auf 10^{-4} mm. Die Gasabsorption hängt in diesem Falle stark von der Geschwindigkeit der Magnesiumverdampfung ab. Mit der Vergrößerung der Verdampfungsgeschwindigkeit geht die Absorption immer intensiver vor sich, und auch bis zum tieferen Enddruck. Dieselbe Abhängigkeit der Absorption von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Metalls (Eisen im

[1]) I. Strohhäcker, ZS. f. Phys. **64**, 257, 1930.

Wasserstoff) wurde von Frankenburger und Maynhofer[1]) beobachtet. In diesem Falle findet scheinbar die Gasabsorption im Augenblick der Metallkondensation statt, so daß die absorbierte Gasmenge sich innerhalb der Magnesiumschicht befindet. Dieselben Ergebnisse erhält man bei einer Temperatur der Wände des Ballons B von -180^0 C (flüssige Luft).

Die Freigabe des Gases nach Aufhören der Zerstäubung findet sogar bei Zimmertemperatur statt. Beim Erhitzen auf 100 bis 150° kann man einen großen Teil der absorbierten Gasmenge entfernen. Die Freigabe des Gases kann bedeutend verlangsamt werden, wenn man reines Magnesium auf eine Schicht kondensiert, welche Gas absorbiert hat.

Gasabsorption bei der Ionisation. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß Campbell und New starke Absorption verschiedener Gase im Augenblick der leuchtenden Entladung beobachtet haben. Für eine ausführlichere Untersuchung dieser Erscheinung haben wir folgende Methode angewandt. Im Ballon befindet sich außer der Spirale mit Magnesium eine Wolframkathode, welche mit einem Molybdängitter mit zwei Zuführungen versehen ist. Die Spiegelfläche des entgasten Magnesiums bildete die dritte Elektrode. Als Kontakt für diese Elektrode diente ein vorher in die Ballonwandung eingeschmolzener Platindraht. Zu gleicher Zeit mit der Entgasung der Glasteile wurden die Kathode und das Gitter elektrisch geglüht. Nach dem Verdampfen des Magnesiums wurde in das System Stickstoff eingeführt, welcher ebenso wie bei den vorhergehenden Versuchen durch Erhitzen des $Ba N_6$ auf 180° C gewonnen wurde. Das Vorhandensein metallischen Bariums gewährleistete die Abwesenheit des Sauerstoffs, die anderen möglichen Verunreinigungen wurden mittels einer in den Weg gestellten und mit der flüssigen Luft versehenen „Gasfalle" absorbiert.

Zwischen der Kathode und dem Gitter wurde eine Potentialdifferenz angelegt, welche die vom glühenden Wolfram ausgesandten Elektronen beschleunigte. An das Magnesium wurde ein der Kathode gegenüber verzögerndes Potential angelegt, so daß die Elektronen auf das Magnesium nicht auftrafen. Die sich durch Stoßionisation bildenden positiven Ionen des Stickstoffs strebten mit Beschleunigung der Magnesiumelektrode zu. Der positive Strom dieser Ionen wurde gleichzeitig mit der Druckmessung im Gefäß gemessen. In der Fig. 3 sind die Ergebnisse dieser Beobachtungen wiedergegeben. Bei diesem Versuch war das Beschleunigungsfeld von der Größenordnung 40 bis 100 Volt, wobei während des Versuchs die Heizung des Fadens und das Beschleunigungsfeld so geändert wurde, daß während

[1]) W. Frankenburger u. W. Maynhofer, ZS. f. Elektrochem. **35**, 9, 1929.

der Untersuchungszeit die Größe des Ionenstroms konstant bleiben konnte. Die obere Kurve gibt den Druck P im Gerät als Funktion der Zeit an, die untere Kurve die Werte des positiven Stromes, in entsprechenden Zeitaugenblicken gemessen. Während der Zeit von A bis B fällt bei konstantem positiven Strom von $5 \cdot 10^{-7}$ der Druck linear. Bei Verminderung des Ionenstroms auf den hohen Wert (Teilabschnitt von B bis C) vermindert sich dp/dt ebenfalls auf die Hälfte. Im Zeitabschnitt C bis D hörte die Ionisation auf, und hier fand auch eine bedeutende Druckänderung nicht statt, da die in diesem Falle auftretende Adsorption im Verhältnis zu der Ionenabsorption außerordentlich gering ist. Schließlich ist der letzte

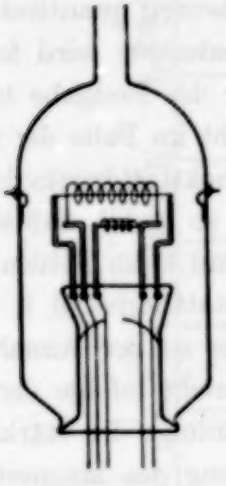


Fig. 2.

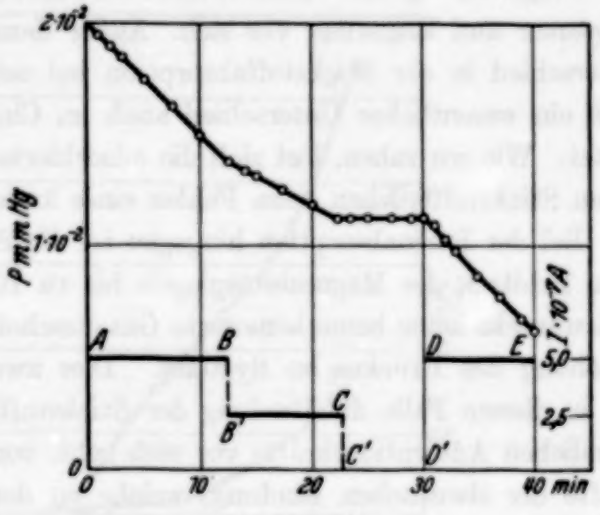


Fig. 3.

Kurvenabschnitt D—E beim Anfangswert des Ionenstroms erhalten. Die Geschwindigkeit der Druckänderung in diesem Falle ist dieselbe wie für den Abschnitt A—B, trotzdem der Druck im Gerät sich bedeutend verringerte. Bei allen Betriebsversuchen war ebenso wie bei dem eben beschriebenen die Geschwindigkeit der Druckänderung dem positiven Strom auf Magnesium streng proportional. Man kommt daher naturgemäß zu der Annahme, daß in diesem Falle die Verringerung des Stickstoffdrucks auf Kosten der Absorption der Stickstoffionen durch Magnesium vor sich geht. Wenn man das Verhältnis der Anzahl der absorbierten Stickstoffmolekeln zu der Ionenzahl feststellt, so bekommt man bei allen zu diesem Zweck durchgeführten Versuchen eine Zahl, deren Wert nahezu Eins ist. Die maximal gefundene Abweichung dieses Wertes von Eins betrug nicht mehr als 0,1. Es ist leicht zu zeigen, daß bei der Ionisation auch die „Mechanik" der Absorption einen ganz anderen Charakter aufweist als

im Falle der Adsorption der neutralen Stickstoffteilchen. Bei der Ionisation geht die Absorption bis zu sehr geringen Stickstoffdrucken, von vornherein geringeren als 10^{-6} mm Quecksilbersäule. Außerdem kann bei wiederholtem Einlassen des Gases in ein Gefäß bei Drucken von einigen Hundertsteln Millimeter Quecksilbersäule und beim Rauminhalt des Systems von 100 bis 200 cm^3 der Stickstoff 10- bis 15mal absorbiert werden. Auf diese Weise kann die Gesamtmenge des absorbierten Stickstoffs bei der Ionisation Werte erreichen, die um das Hundertfache das übertreffen, was im Falle der neutralen Stickstoffteilchen absorbiert werden kann. Bei wiederholter Absorption und bei konstantem Ionenstrom geht die Druckänderung mit der Vergrößerung der Gesamtzahl des absorbierten Stickstoffs immer langsamer und langsamer vor sich. Außer dem ungeheuren quantitativen Unterschied in der Stickstoffabsorption bei seiner Ionisation wird ferner noch ein wesentlicher Unterschied auch im Charakter der Freigabe beobachtet. Wie wir sahen, löst sich die adsorbierte Schicht im Falle der neutralen Stickstoffteilchen beim Fehlen eines äußeren Stickstoffdrucks leicht ab. Bei der Ionenabsorption hingegen ist die Schicht so stabil, daß sogar beim Erhitzen des Magnesiumspiegels bis zu 100° C und beim Fehlen des Außendrucks keine bemerkenswerte Gasausscheidung stattfindet (d. h. eine Erhöhung des Druckes im System). Dies zwang uns zu der Annahme, daß in diesem Falle die Bindung der Stickstoffionen nicht infolge der gewöhnlichen Adsorptionskräfte vor sich geht, sondern infolge der stärkeren Kräfte der chemischen Bindung, welche zu der Bildung des Magnesiumnitrids führen müssen. Wie bekannt, findet bei Behandlung des Magnesiumnitrids mit Wasser die Ausscheidung von Ammonium statt. Zur Feststellung der geringen Ammoniumspuren wurde das Nesslersche Reaktiv benutzt. Nach der Ionenabsorption des Stickstoffs konnte immer ein charakteristischer Orangesatz festgestellt werden. Im Falle der neutralen Adsorption bei bedeutenden Mengen des absorbierten Stickstoffs (Absorption während des Verdampfens), ferner beim Fehlen der Adsorption wurde die Ausbildung eines Satzes nicht beobachtet. Daher kann als bewiesen angenommen werden, daß im Falle der Ionenabsorption eine chemische Reaktion zwischen Stickstoff und Magnesium stattfindet.

Die Untersuchung der Erscheinung der Stickstoffabsorption beim Bombardement mit Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß nicht nur molekulare Stickstoffionen absorbiert werden, indem sie eine Reaktion eingehen. Es ist vielmehr möglich, daß auch die erregten Stickstoffmolekeln ein ähnliches Resultat liefern, falls die Lebensdauer des erregten Zustandes groß genug sein würde. Der aktive Stickstoff

besteht bekanntlich aus einem Gemisch erregter Atome und Moleküle des Stickstoffs. Es ist möglich, daß in den vorhergehenden Versuchen mit Elektronen von großer Geschwindigkeit (40 bis 100 Volt) bei der Ionisation außer molekularen Stickstoffionen, erregte Molekeln, ferner erregte und ionisierte Atome entstehen konnten, die ebenfalls eine Gasabsorption bedingen würden.

Erregte und ionisierte Stickstoffatome können entweder durch unmittelbaren Elektronenstoß oder durch den Zusammenstoß der erregten Moleküle mit neutralen Teilchen erhalten werden. Unter den Versuchsbedingungen ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Stickstoffatomen

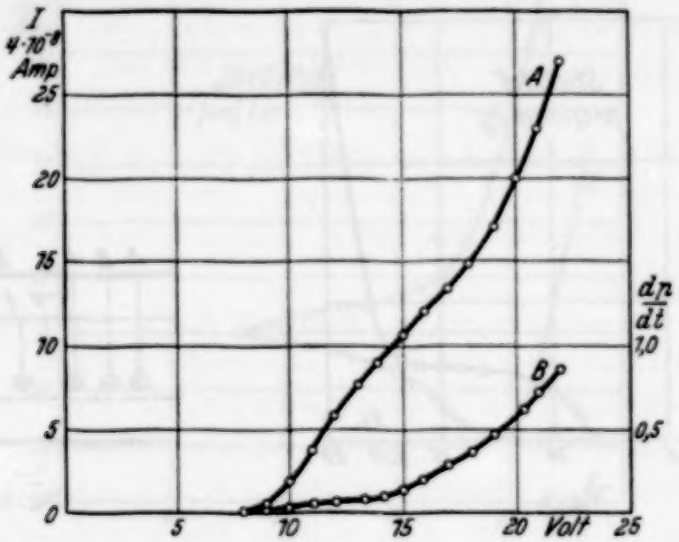


Fig. 4.

auf dem Wege des Zusammenstoßes sehr gering ($p = 0{,}04$ mm). Bei unmittelbarem Elektronenstoß hingegen findet zwar die Dissoziation mit Erregung und Ionisation eines der Atome statt, aber in bedeutend geringerem Grade als die Erregung und Ionisation der Moleküle. Daher hatten wir bei unseren Versuchen in erster Linie die erregten und ionisierten Stickstoffmoleküle. Zur Trennung der von erregten und ionisierten Molekeln herrührenden Wirkung wurden auch Versuche mit langsameren Elektronen angestellt. Im Schema des vorhergehenden Versuchs wurde der Ionenstrom auf Magnesium untersucht, und zwar in Abhängigkeit von der Größe des die Elektronen beschleunigenden Potentials V_i. Die Kurve A (Fig. 4) gibt die Größe des positiven Stromes auf Magnesium. Wie daraus ersehen werden kann, beginnt ein deutlicher Strom bei etwa 8 Volt und verstärkt sich bei 17 Volt. Für eine eingehendere Untersuchung dieser Potentiale

wurden Versuche mit zwei Gittern, zwischen denen kein Feld war, durchgeführt. Dies führte zur Vergrößerung des Rauminhalts, in welchem die Elektronen gegebener Geschwindigkeit eine Erregung oder Ionisation hervorrufen. Die Entfernungen zwischen der Kathode und dem ersten Gitter sowie zwischen dem zweiten Gitter und Magnesium waren gering, damit in diesen Gebieten nach Möglichkeit keine Zusammenstöße stattfinden sollten. Außerdem wurde das Potentialgefälle längs der Kathode bis auf ein Minimum herabgedrückt (0,8 Volt). Die bei diesem Versuch erhaltene Kurve des positiven Stromes ist in der Fig. 5 gegeben. Hier treten zwei Zacken bei 8 und 17 Volt ganz deutlich in Erscheinung. Laut dem Schema

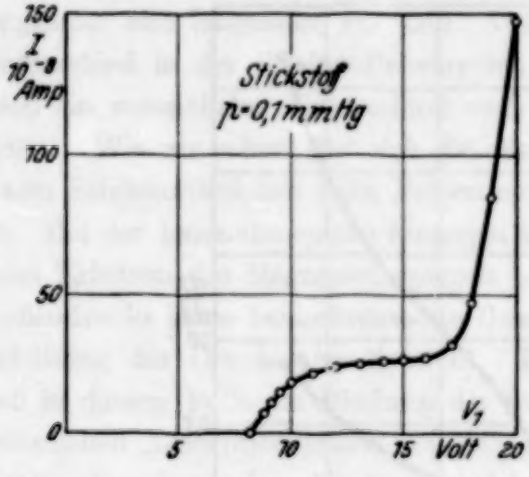


Fig. 5.

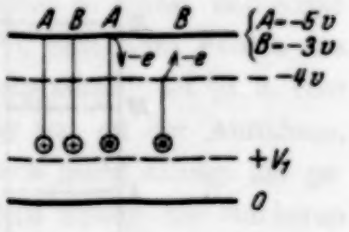


Fig. 6.

der energetischen Niveaus der Stickstoffmoleküle müssen wir diese Potentiale als zur Bildung von metastabilen Stickstoffmolekeln (8,2 Volt) und zur Ionisierung des Molekularstickstoffs gehörig betrachten.

Wenn die Bildung der metastabilen Stickstoffmolekeln bei 8 Volt stattfindet, so müssen wir den positiven Strom auf Magnesium folgendermaßen erklären. Die metastabile Molekel mit einem großen Energievorrat stößt auf die Magnesiumoberfläche, entreißt ihr ein Elektron, das, indem es sich vom Magnesium entfernt, den Strom von derselben Richtung liefert wie die auf Magnesium übergegangenen positiven Ionen. Diese Erscheinung wurde zuerst von Oliphant[1]) beobachtet. Da die Energie des metastabilen Stickstoffs 8,2 Volt und die Arbeit zur Entfernung des Elektrons vom Magnesium 2,7 Volt beträgt, so muß das Elektron abreißen.

[1]) M. L. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 228, 1929; **127**, 333, 1930.

Zum Beweis dessen, daß bei dem Potential $V_1 < 17$ Volt die Loslösung der Elektronen aus den Metallen stattfinden kann, wurde ein besonderer Versuch nach folgendem Schema ausgeführt (siehe Fig. 6). Zwischen der Kathode und dem ersten Gitter befand sich ein Beschleunigungspotential V_1. Das zweite Gitter hatte gegenüber der Kathode ein Potential von — 4 Volt. Dem Magnesium wurde bezüglich der Kathode entweder ein Potential von — 5 Volt (Fall A) oder — 3 Volt (Fall B) aufgedrückt. Weder im einen noch im anderen Falle erreichten die Primärelektronen der Kathode das Magnesium. Die positiven Ionen, die in der Nähe des ersten Gitters

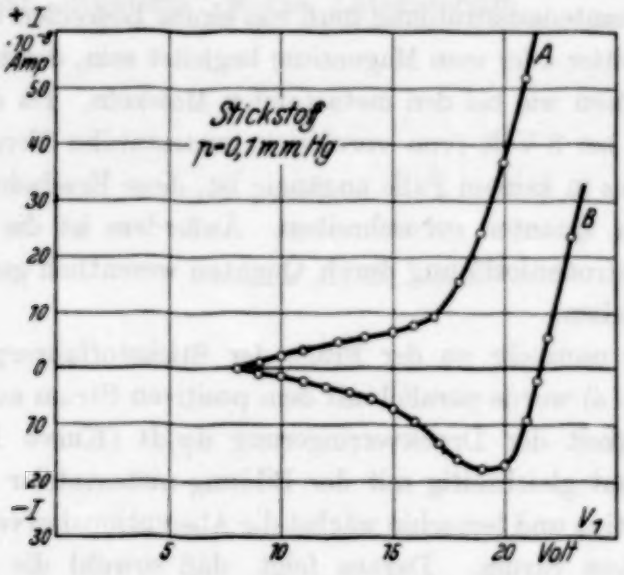


Fig. 7.

sich bildeten, erreichten in beiden Fällen das Magnesium. Im Falle A strebten sie dem Magnesium mit Beschleunigung zu. Im Falle B erhielten sie zwischen dem ersten und dem zweiten Gitter eine Beschleunigung von $V_1 = +4$ Volt und das letzte Feld von 1 Volt konnte sie auf ihrem Wege nicht wesentlich verzögern. Die metastabilen Molekeln hingegen entrissen beim Auftreffen auf Magnesium oder ein zweites Gitter diesen Elektronen. Im Falle A beschleunigen sich die vom Magnesium losgelösten Elektronen in der Richtung zum Gitter und geben einen positiven Strom auf Magnesium. Im Falle B werden die dem Magnesium entrissenen Elektronen verzögert und die aus dem zweiten Gitter stammenden Elektronen werden dem Magnesium mit Beschleunigung zustreben, was einen negativen Strom auf Magnesium zur Folge haben muß. Die Ergebnisse des Versuchs sind aus der Fig. 7 ersichtlich. Bei 8 Volt haben wir in beiden Fällen A und B

Ströme von verschiedener Richtung. Bei 17 Volt hingegen erhält man in beiden Fällen den positiven Strom. Auf diese Weise kann als bewiesen gelten, daß bei Elektronenstoß mit einer Energie von 8 Volt sich metastabile Stickstoffmolekeln bilden, die beim Auftreffen auf Metall (Magnesium, Molybdän, Nickel usw.) diesem Elektronen entreißen. Natürlich entstehen bei Elektronengeschwindigkeiten von 8 bis 17 Volt auch höhere Erregungsgrade des Stickstoffs als dem ersten Niveau A entspricht, welches metastabil ist, aber eine Auflösung dieser Zustände gelang uns nicht. Im allgemeinen führt eine solche Erregung nach einer Strahlung entweder zu einem der metastabilen Niveaus der Stickstoffmolekel oder zu einer neutralen Molekel. Die Quantenausstrahlung muß von einem Losreißen des Elektrons entweder vom Gitter oder vom Magnesium begleitet sein, das heißt ähnliche Wirkungen auslösen wie bei den metastabilen Molekeln. Da die Loslösung von Elektronen bei 8 Volt (von vornherein metastabiles Niveau) beginnt, so ist klar, daß es in keinem Falle angängig ist, diese Erscheinung lediglich der Wirkung der Quanten zuzuschreiben. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit der Elektronenloslösung durch Quanten wesentlich geringer als für metastabile Teilchen.

Kehren wir nunmehr zu der Frage der Stickstoffabsorption zurück. Im Versuch (Fig. 4) wurde parallel mit dem positiven Strom auf Magnesium die Geschwindigkeit der Druckverringerung dp/dt (Kurve B) gemessen. Bei 8 Volt beginnt gleichzeitig mit der Bildung metastabiler Moleküle die Stickstoffabsorption und fernerhin wächst die Absorptionskurve proportional mit dem positiven Strom. Daraus folgt, daß sowohl die metastabilen Stickstoffmolekeln wie auch die molekularen Ionen durch Magnesium absorbiert werden. Dabei ist in beiden Fällen der Mechanismus der Absorption ein und derselbe. Dies deutet darauf hin und bestätigt noch einmal, daß der sekundäre Elektronenstrom, da er von Stickstoffabsorption begleitet wird, hauptsächlich nicht auf Kosten der Quanten geht. Bei den Versuchen mit hohen beschleunigenden Feldern konnte außer den metastabilen und ionisierten Stickstoffmolekeln, die sowohl in der Frage der Absorption wie in der Frage des Stromes auf Magnesium ein und dieselbe Wirkung auslösen, wie bereits erwähnt wurde, Entstehen und Absorption einer gewissen Menge des atomaren Stickstoffs und dessen Ionen stattfinden. Jedoch ist die Genauigkeit der Messungen nicht derart, daß man aus dem Verhältnis zwischen der Zahl der absorbierten Stickstoffmoleküle und der Stärke des Ionenstroms diese Erscheinung vom beobachteten Grundeffekt — der Absorption der metastabilen und ionisierten Stickstoffmoleküle — trennen könnte. Dieselben Molekeln des Stickstoffs, die nach

der Erregung ein Quantum ausstrahlen, welches dem Übergang auf Normalniveau entspricht, werden auf das Magnesium nicht reagieren. Die von ihnen ausgestrahlten Quanten hingegen werden nicht den Strom liefern, der die oben erwähnte Beziehung merklich beeinflußt.

Zum Schluß halten wir es für eine angenehme Pflicht, dem Chef des Laboratoriums, S. A. Wekschinsky, für ständiges, kameradschaftliches Interesse an vorliegender Arbeit und zahlreiche äußerst wertvolle Ratschläge unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Leningrad, „Swetlana"-Werke, Laboratorium.

Die magnetische Rotationsdispersion des Schwefels im Lösungszustand.

Von **T. Hori** und **A. Okazaki** in Port Arthur.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1931.)

Es wird die Anwendbarkeit der Savartschen Doppelplatte auf die genaue Messung der Rotationsdispersion kurz diskutiert. Das magnetische Drehungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs und der Lösungen des Schwefels in ihm wird photographisch bestimmt. Auf Grund der Schönrockschen Mischungsregel lassen sich die Drehungen des Schwefels ableiten.

Prinzip der Meßmethode. Zur genauen Messung der optischen oder magnetischen Drehung der Polarisationsebene gibt es im Prinzip zwei Methoden: bei der einen benutzt man die sogenannten Halbschatten-

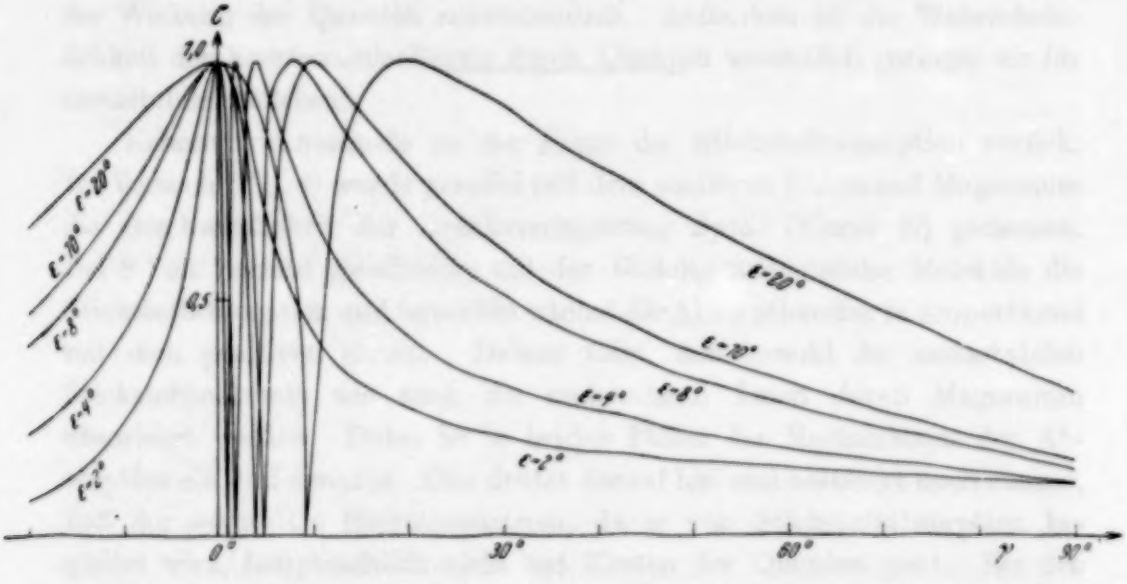


Fig. 1a. Kontraständerung bei dem Halbschattenapparat. (r^2 ist gleich 0,9 gesetzt, wie es bei dem Lippichschen Polarisator mit einem mit Terpentin gekitteten Halbprisma für sichtbares Licht gilt.)

apparate, bei der anderen eine Savartsche Doppelplatte. Die Halbschattenvorrichtung zeigt zwei Hälften eines Blickfeldes, in denen beiden sich polarisiertes Licht, aber von verschiedener Schwingungsrichtung a und b befindet. Man betrachtet diese mit einem Analysator, und als Nullpunkt dient eine Einstellung, in welcher die beiden Hälften gleich hell erscheinen. Einer geringen Drehung des Analysators aus seiner Nullstellung heraus entspricht ein um so größerer relativer Helligkeitsunterschied

der beiden Feldhälften, je kleiner der Halbschatten ε (der spitze Winkel zwischen a und b) ist. Der Kontrast der Helligkeit C ist gegeben durch

$$C = 1 - \frac{r^2 \cos^2 \varepsilon \cdot \sin^2 (\varepsilon - \gamma)}{\sin^2 \gamma} \text{ oder } C = 1 - \frac{\sin^2 \gamma}{r^2 \cos^2 \varepsilon \cdot \sin^2 (\varepsilon - \gamma)}, \quad (1)$$

je nachdem $\gamma > \gamma_0$ oder $\gamma < \gamma_0 \left(\operatorname{tg} \gamma_0 = \frac{r \sin \varepsilon \cos \varepsilon}{1 + r \cos^2 \varepsilon} \right)$ ist, wobei γ den Winkel bedeutet, den die Polarisationsebene des Analysators mit der Schwingungsrichtung a bildet, γ_0 denselben bei der Nullstellung und $b/a \equiv r \cos \varepsilon$. Fig. 1a stellt diese Funktion graphisch dar.

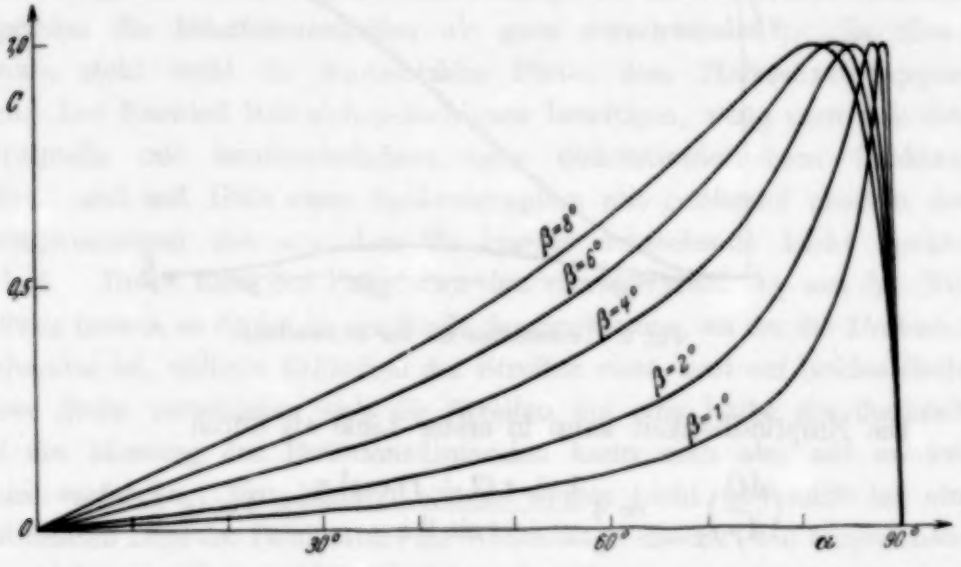


Fig. 1b. Kontraständerung bei der Savartschen Doppelplatte.

Die Lichtstärke des Gesichtsfeldes, durch die der Kleinheit des Halbschattens und damit der Empfindlichkeit eine Grenze gesetzt ist, ist bei der Nullstellung

$$I_H = a^2 \frac{r^2 \sin^2 \varepsilon}{(1 + r)^2 + \operatorname{tg}^2 \varepsilon} \text{ (Kurve } I_H \text{ in Fig. 2).} \quad (2)$$

Die Drehungsmessung mit der Savartschen Platte beruht darauf, daß diese zwischen zwei Polarisationsprismen ein System von Interferenzstreifen liefert, die beim Drehen des Polarisators in einer bestimmten Stellung desselben (Nullstellung) plötzlich verschwinden und bei einer weiteren kleinen Drehung um eine halbe Streifenbreite verschoben wieder auftreten. Bedeutet α das Azimut der Schwingungsebene des Polarisators gegen den Hauptschnitt der ersten Platte der Savartschen Doppelplatte

und β das des Analysators, so erhält man entsprechend (1) und (2) die folgenden Formeln:

$$C = \frac{\sin 2\alpha \sin 2\beta}{\cos^2(\beta - \alpha)} \left(\alpha < \frac{\pi}{2}\right), \quad C = \frac{\sin 2\alpha \sin 2\beta}{\sin 2\alpha \sin 2\beta - \cos^2(\beta - \alpha)} \left(\alpha > \frac{\pi}{2}\right), \tag{1'}$$

$$I_s = a^2 \sin^2 \beta \tag{2'}$$

(Intensität bei der Nullstellung $\alpha = \pi/2$, wobei a die Amplitude des aus dem Polarisator austretenden Lichtes bedeutet).

Fig. 1b und Fig. 2 (Kurve I_s) stellen diese Verhältnisse graphisch dar.

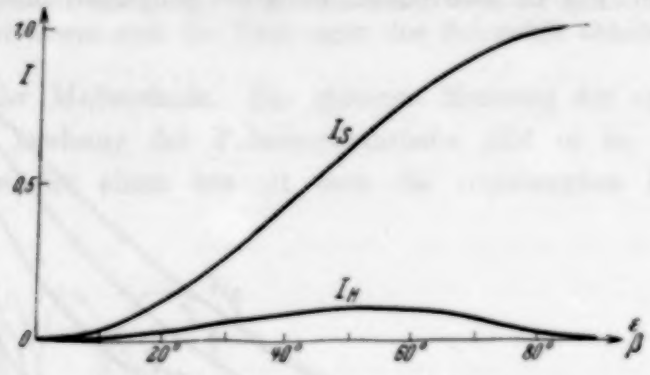


Fig. 2. Intensitäten bei der Nullstellung.

Die Empfindlichkeit kann in erster Linie als durch

$$\left(\frac{dC}{d\gamma}\right)_{\gamma = \gamma_0} = 4 \frac{1 + r(2 + r)\cos^2 \varepsilon}{r \sin 2\varepsilon} \simeq 4 \operatorname{cotg} \frac{\varepsilon}{2} \tag{3}$$

für den Halbschattenapparat,

$$\left(\frac{dC}{d\alpha}\right)_{\alpha = \pi/2} = 4 \operatorname{cotg} \beta \tag{3'}$$

als für die Savartsche Platte gemessen betrachtet werden. Die folgende Tabelle gibt die Empfindlichkeiten, die für ungefähr gleiche Werte der Helligkeit ausgerechnet sind.

Tabelle 1.

Savartsche Platte			Halbschattenapparat		
β	Empfindlichkeit	Intensität	ε	Empfindlichkeit	Intensität
2°	114,5	0,0012	4°	114,5	0,0012
4	57,2	0,0049	8	57,2	0,0046
5	45,7	0,0076	10	45,7	0,0071
6	38,0	0,0109	12	37,9	0,0102
8	28,5	0,0194	17	26,8	0,0198

Man sieht hieraus, daß bezüglich der Kontraste und ihrer Änderung in der Nähe des Nullpunktes die beiden Mittel fast dieselbe Empfindlichkeit ergeben.

Wenn man aber die Drehung unter Verwendung eines nicht völlig homogenen Lichtes (wie des Natriumlichtes) okular beobachtet, hat man noch zu erwägen, inwieweit die Empfindlichkeit durch die Inhomogenität der Lichtquelle beeinflußt wird. Während ein verfeinerter Halbschattenapparat wie der Lippichsche für eine beliebige, heterogene Lichtquelle die dem optischen Schwerpunkt entsprechenden richtigen Drehungswinkel ergibt[1]), gibt die Savartsche Platte leicht dazu Anlaß, daß die gefundenen Drehungen mit systematischen Fehlern behaftet werden, weil naturgemäß für heterogenes Licht infolge der meist starken Rotationsdispersion die Interferenzstreifen nie ganz verschwinden[2]). In diesem Punkte steht wohl die Savartsche Platte dem Halbschattenapparat nach. Der Nachteil läßt sich jedoch ganz beseitigen, wenn man sich einer Lichtquelle mit kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Spektrum bedient und mit Hilfe eines Spektrographen mit genügend großem Auflösungsvermögen das aus dem Analysator austretende Licht spektral zerlegt. Dreht man den Polarisator um einen Winkel $-\chi$ aus der Nullstellung heraus, so findet an der Stelle des Spektrums, an der die Drehung χ vorhanden ist, völliges Erlöschen der Streifen statt, und auf beiden Seiten dieser Stelle verschieben sich die Streifen um eine halbe Streifenbreite. Bei der Messung der Rotationsdispersion kann man also auf zweierlei Weise verfahren. Man benutzt erstens weißes Licht und mißt bei einer bestimmten Lage des Polarisators die Wellenlänge, die der eben besprochenen Verschiebungsstelle zugehört (*Verfahren I*). Man kann zweitens aber auch diskontinuierliche Spektren, z. B. das des Eisens, benutzen und durch eine Reihe photographischer Aufnahmen feststellen, bei welcher Lage des Polarisators die Linie bestimmter Wellenlänge streifenfrei wird (*Verfahren II*). Die Meßgenauigkeit des Verfahrens I hängt beträchtlich von den Drehwinkeln und damit der Rotationsdispersion ab, während die des Verfahrens II ganz unabhängig davon ist. Bei der Messung kleiner Dispersion ist also das letztere Verfahren dem ersteren vorzuziehen[3]). Das

---

[1]) Vgl. O. Schönrock, Polarimetrie, Handb. d. Phys., Bd. XIX, Kap. 24, Ziff. 25.

[2]) Ein typisches Instrument mit der Savartschen Platte ist das Wildsche Polaristrobometer, das nur zur Verwendung im völlig homogenen Licht bestimmt ist.

[3]) Es scheint, als ob man auch das Verfahren I zur Messung kleiner Rotationsdispersion anwenden könnte, wenn man außer der zu untersuchenden Substanz einen aktiven, durchsichtigen Körper (wie z. B. eine Quarzplatte oder

erstere ist hingegen für die Messung großer Dispersion wie der anomalen magnetischen Drehung gestattet, wie es in der Tat zuerst von Ladenburg[1]), weiter von Senftleben[2]), Minkowski[3]), Kuhn[4]) u. a. mit gutem Erfolg benutzt worden ist. Die Messung geschieht in jedem Falle auf der photographischen Platte, was die gleichzeitige Beobachtung des ganzen Verlaufes der Kontraständerung für beliebig viele Wellenlängen ermöglicht. Diese Methode ergibt also von den physiologischen Eigenschaften des Auges und somit von der Farbe unabhängige Resultate, so daß man die Beobachtungen auch ins ultraviolette Gebiet erstrecken kann[5]).

Versuchsanordnung und Meßverfahren. Nach Kenntnis des Vorangehenden haben wir mit Hilfe einer Savartschen Platte die magnetische Rotationsdispersion der CS_2-Lösung von Schwefel bestimmt. Bei der Messung wurde sowohl das Verfahren II (siehe oben) als auch das Verfahren I benutzt, weil mit dem letzteren zufolge der großen Rotationsdispersion des CS_2 eine ausreichende Genauigkeit erzielt wurde. Die Benutzung einer weißen Lichtquelle ist auch für die Nullpunktsstellung des Polarisators und für die Aufdeckung der gelegentlich in Glasfenstern auftretenden mechanischen Spannungen unentbehrlich (siehe unten).

Die benutzte Anordnung ist schematisch in Fig. 8 angegeben.

Die Lichtquelle befindet sich bei Q im Brennpunkt der Linse L_1. Als weiße Quelle empfiehlt sich eine Wolframbogenlampe (Ediswan Pointolitelampe u. dgl.) von etwa 1 kW. Eine Wolframspiral- oder Kohlebogenlampe erwies sich als unzweckmäßig, weil sie wegen der ungleichmäßigen Helligkeitsverteilung oder der wiederholt auftretenden Intensitätsschwankungen auf die Messung einen störenden Einfluß ausübte. Die geringen Fehler in der leuchtenden Fläche, die ja auch bei der Pointolitelampe vorhanden sein können, spielen keine Rolle, wenn man die Lampe nicht im Brennpunkt der Linse L_1, sondern davon etwas abweichend einstellt. Der Spalt S des Spektrographen muß hingegen genau in der Brenn-

---

Glucoselösung) als Hilfssubstanz in den Strahlengang einschaltet und dadurch die gesamte Rotationsdispersion vergrößert. Das würde aber die Genauigkeit nicht erhöhen, weil es sich dann um die Differenz zweier Dispersionskurven handelt und die Verkleinerung der Fehler in der Wellenlängenmessung keine Abnahme der entsprechenden Fehler in den Drehwinkeln mit sich bringt.

[1]) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **38**, 249, 1912.

[2]) H. Senftleben, ebenda **47**, 949, 1915.

[3]) R. Minkowski, ebenda **66**, 206, 1921.

[4]) W. Kuhn, Det. Kgl. Dansk. Vid. Selsk. **7**, Heft 12, 1926.

[5]) Auch im sichtbaren Gebiet ist die okulare Beobachtung im Violett für das Auge sehr ermüdend. Die photographische Methode ist also außerhalb des augenempfindlichsten Gebietes stets vorzuziehen.

ebene der Linse L_2 sein, wobei die von der Savartschen Platte erzeugten Interferenzstreifen am schärfsten auf S abgebildet werden. Die dieser Abbildung entsprechende Lichtquelle ist dann die virtuelle, die sich im Brennpunkt der Linse L_1 befindet.

Die Savartsche Platte ist zwischen den Analysator und den Elektromagnet senkrecht zum Strahlengang gestellt, und zwar so, daß ihre Achsenrichtung mit der Horizontalen einen Winkel von 45° bildet. Der Schattenwinkel β wird zunächst, der Lichtstärke der Lampe entsprechend, möglichst gering (3°) gewählt. Besitzen die Frequenzen des Strahlenbündels ursprünglich alle dieselbe Polarisationsrichtung, d. h. bleiben die aktiven

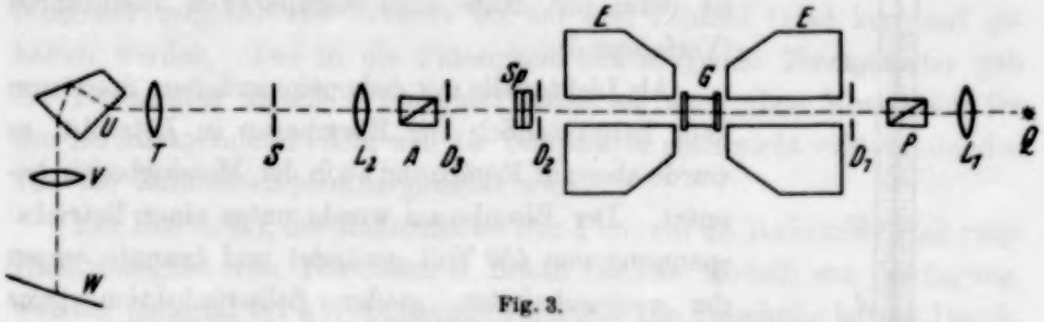


Fig. 3.

Q Lichtquelle; L_1, L_2 Achromatlinsen mit 4 bzw. 6 cm Brennweite (L_1 wurde bei der Verwendung einer Pointolitelampe durch eine Linse von 22 cm Brennweite ersetzt); *P* Polarisator (Glan-Thompsonsches Prisma) mit einem Teilkreis, der bis 0,01° genau abzulesen gestattet; *A* Analysator (Glan-Thompsonsches Prisma) mit einer Ablesungsgenauigkeit von 0,2°; *SP* Savartsche Doppelplatte; *G* Gefäß zur Aufnahme der Flüssigkeit; *E* Elektromagnet; *STUVW* Spektrograph.

Körper aus dem Strahlengang ausgeschaltet, so erscheint das Spektrum der Länge nach von einer Anzahl schwarzer Streifen durchzogen. Diese hellen und dunklen Streifen werden miteinander vertauscht, wenn der Winkel α von $\pi/2 - \varepsilon$ zu $\pi/2 + \varepsilon$ übergeht, wo mit ε ein kleiner Winkel bezeichnet wird, und verschwinden gänzlich für $\alpha = \pi/2$. Diese Nullage des Polarisators dient als Anhaltspunkt zur Ablesung des Teilkreises für die ganze weitere Beobachtung. Die Nullpunktsstellung läßt sich sowohl okular als auch photographisch ermitteln. Es wird beim letzteren Verfahren eine Reihe von Aufnahmen mit derselben Belichtungszeit gemacht, indem man jedesmal die photographische Platte vertikal verschiebt und den Polarisator um einen genügend kleinen Winkel (wie etwa 0,02°) dreht. Aus einer solchen Reihe von Aufnahmen wird diejenige herausgesucht, bei der keine Spur von Streifen an irgendeiner Stelle des Spektrums bemerkbar ist, was aufs genaueste unter Berücksichtigung der hierfür gültigen Verhältnisse (Fig. 1 b) durch Interpolation durchführbar ist, wenn man die Streifen für eine beliebige Wellenlänge registriert.

Wird nun der aktive Körper eingeschaltet, so dreht man den Polarisator aus der Nullage um den Winkel χ heraus, bis an einer beliebigen Stelle des Spektrums eine plötzliche Vertauschung der hellen und dunklen Streifen eintritt. Der Wellenlänge λ, die gerade der Stelle zugehört, wo der verschwindende und neu erscheinende Streifen gleiche Intensität haben, kommt dann der Winkel χ zu. Um die Wellenlänge λ ablesen zu können, wird neben dem kontinuierlichen Spektrum, an welchem die eben besprochene Streifenverschiebung eintritt, durch Beleuchtung geeigneter Stellen des Spaltes ein Vergleichsspektrum etwa von Eisen entworfen. Die Bestimmung der Wellenlänge ist dann mit Hilfe eines Komparators auszuführen (Verfahren I).

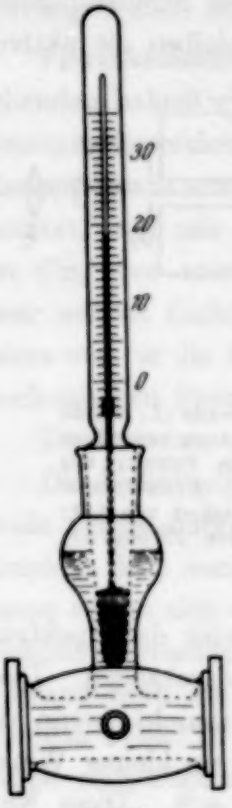


Fig. 4.

Als Lichtquelle mit diskontinuierlichem Spektrum kam hauptsächlich der Eisenbogen in Betracht, es wurde aber zur Ergänzung auch der Messingbogen benutzt. Der Eisenbogen wurde unter einer Betriebsspannung von 450 Volt gezündet und brannte wegen der vorgeschalteten großen Selbstinduktion ganz ruhig zwischen vertikalen Elektroden von 4 mm Abstand. Aus einer langen Reihe von Spektrogrammen, die unter Variierung des Polarisatorwinkels um je 0,05° aufgenommen wurde, lassen sich die Lagen des Polarisators feststellen, bei welchen die ausgewählten, homogenen Linien streifenfrei werden (Verfahren II).

Das Gefäß zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz ($CS_2 + S_8$) bestand aus einer doppelwandigen Glasröhre von 20 mm innerem Durchmesser und 44,3 mm Länge, die in der Mitte eine mit eingeschliffenem Thermometer verschließbare Seitenröhre trug (Fig. 4). Die Rohrenden wurden sorgfältig eben und einander parallel geschliffen und mit aufgekitteten Deckgläsern verschlossen. Als Kitt, der von Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen wird und vollkommen dicht hält, kam reines Wasserglas oder eine dickflüssige Essigsäurelösung von Gelatine zur Verwendung. Die Gläser wurden mehr als 1,5 mm dick gewählt (planparallele Platten aus Quarzglas von Steeg & Reuter oder Deckgläser der Polarisationsröhren von Schmidt & Haensch), da in ihnen unter der Wirkung des Kittes überhaupt keine Krümmung hervorgerufen wurde. Es verdient hier hervorgehoben zu werden, daß die Savartsche Platte aufs empfindlichste die im Glas erzeugte Spannung aufzudecken gestattet; die Gleich-

mäßigkeit des Gesichtsfeldes bei der Nullstellung des Polarisators wird nämlich durch die im Glas entstehende Doppelbrechung gestört und die Streifen können nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden.

Die Flüssigkeit wurde gegen geringste Verdampfung geschützt, indem man die Schliffe am Kopf mit Fett abdichtete.

Dies Gefäß wurde zwischen den Magnetpolen auf ein fein justierbares Stativ gesetzt, welches derart konstruiert war, daß das Gefäß leicht in eine exakt definierte, reproduzierbare Stellung gebracht werden konnte.

Durch die Doppelwand des Gefäßes strömte Wasser hindurch; die Temperatur des Gefäßinnern konnte dann durch Regulierung der Durchflußgeschwindigkeit des Wassers bis auf drei Zehntel Grad konstant gehalten werden. Das in die Flüssigkeit hineinragende Thermometer gab die Temperatur derselben genügend genau an, auch ohne Korrektion für den herausragenden Faden, weil die Temperatur stets nicht viel verschieden von der Zimmertemperatur gewählt wurde.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes stand uns ein du Boisscher Halbring-Elektromagnet von Hartmann & Braun (kleines Modell) zur Verfügung, welcher dauernd 0,7 kW Belastung vertrug. Die Polschuhe hatten Durchbohrungen von 10 mm lichter Weite. Bei allen Messungen war die Entfernung der Magnetpole gleich 51 mm, wohinein das Gefäß G gerade paßte. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 110 Volt, und durch einen vorgeschalteten feinregulierbaren Widerstand wurde während der ganzen Messung ein Strom von 6 Amp. mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,005 Amp. gehalten. Die Strommessung geschah in großer Entfernung von dem Elektromagnet mittels eines Siemens & Halske-Präzisionsinstruments (1 Skalenteil = 0,05 Amp.).

Das Produkt $H \cdot l$ (mittlere Feldstärke mal Schichtdicke der Flüssigkeit) läßt sich aus dem Drehungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs (Normalsubstanz) direkt bestimmen. Auf Grund der von Rodger und Watson[1]) für das Natriumlicht angegebenen Resultate ergab sich das Produkt gleich 15645 Gauß · cm. Die Verdetschen Konstanten der untersuchten Substanzen wurden dann aus $\chi = \omega \cdot Hl$ berechnet.

Zur Aufnahme des Spektrums wurde ein Hilgerscher Spektrograph mit Abbeschem Prisma und rechtwinkliger Ablenkung verwendet, der eine Dispersion von 0,007 mm/Å im Rot und 0,04 mm/Å im Violett ergab. Die benutzte photographische Platte war „Ilford Special Rapid Pan-

[1]) $\omega_t^D = 0{,}04347 - 0{,}0000737 \cdot t$ $(3 < t < 98)$. Phil. Trans. (A) **186**, 621, 1895.

chromatic" und die Belichtungszeit betrug mit Pointolitelampe 2 bis 8 Minuten und mit Eisenbogen nur 10 bis 30 Sekunden.

Die ganze Apparatur wurde auf einem stabilen Tisch (Ziegelbau mit Eisengerippe) aufgebaut und alle Messungen wurden im völlig verdunkelten Zimmer ausgeführt.

Resultate. In den folgenden Tabellen sowie in Fig. 5 sind die Resultate der Messungen für CS_2 und seine Lösungen des Schwefels bei zwei verschiedenen Konzentrationen aufgetragen. Von der beobachteten Drehung war in allen Fällen der einer magnetischen Rotation in den Deckgläsern des Gefäßes (Quarzglasplatten je 2,69 mm dick) entsprechende Betrag abzuziehen[1]). Die Meßgenauigkeit betrug bei dem Verfahren I ± 7 Å im Rot und ± 5 Å im Violett, bei dem Verfahren II dagegen $\pm 0{,}05^0$ im ganzen Gebiet.

Tabelle 2.

Drehwinkel des CS_2 (aus Merck, pro anal.) und seiner Lösungen des Schwefels (aus Merck, rekristallisiert).

Lösung 1: 15,46 g in 100 cm³ Lösung. Absorption beginnt bei 435 mμ.
Lösung 2: 30,55 g in 100 cm³ Lösung. Absorption beginnt bei 449 mμ.
$H \cdot l = 15645$ Gauß · cm. $T = 18{,}6^0$ C $\pm$ 0,2.

CS_2				Lösung 1				Lösung 2			
Verfahren I		II		I		II		I		II	
λ (mμ)	χ (Grad)	λ (mμ)	χ (Grad)	λ (mμ)	χ (Grad)	λ (mμ)	χ (Grad)	λ (mμ)	χ (Grad)	λ (mμ)	χ (Grad)
644,0	8,82	537,1	13,65	661,2	8,85	537,1	14,50	619,7	10,80	537,1	15,33
593,6	10,78	532,8	13,92	606,9	10,79	532,8	14,77	577,9	12,76	532,8	15,59
553,2	12,72	526,9	14,33	565,5	12,74	526,9	15,13	545,0	14,71	526,9	16,06
522,6	14,67	489,2	17,41	533,7	14,69	489,2	18,34	518,1	16,66	517,0	16,81
496,7	16,63	487,2	17,56	506,7	16,63	487,2	18,59	496,2	18,63	452,9	23,80
475,7	18,58	452,9	21,10	486,4	18,60	452,9	22,65	477,7	20,58	441,5	25,36
458,0	20,52	441,5	22,66	468,3	20,55	441,5	24,09	461,8	22,53	440,5	25,61
443,1	22,46	440,5	22,76	451,6	22,50	440,5	24,26	447,5	24,48	438,4	25,93
429,2	24,42	438,4	23,05	438,4	24,45	438,4	24,45	441,0	25,46		
416,7	26,37	432,6	23,83	426,7	26,40	432,6	25,43				
406,8	28,34	430,8	24,22			430,8	25,84				
		427,2	24,71								
		426,0	24,83								
		425,1	25,05								
		414,4	26,91								
		407,2	28,22								
		406,4	28,46								
		404,6	28,85								

[1]) Die Drehung der Gläser wurde bei einer Temperatur von ungefähr 25° C gemessen, die höher als die Temperatur (18,6° C) war, bei der die sonstigen Messungen ausgeführt wurden. Die Temperaturkorrektion wurde aber wegen der geringen Drehung der Gläser vernachlässigt.

Tabelle 3.

Verdetsche Konstanten: $\omega\left(\frac{\text{Winkelminuten}}{\text{Gauß} \cdot \text{cm}}\right) \cdot T = 18{,}6^0$ C.

λ (mμ)	CS_2 [1])	Lösung 1	Lösung 2
620,0	0,0372	0,0393	0,0414
600,0	0,0403	0,0424	0,0446
580,0	0,0437	0,0461	0,0483
560,0	0,0476	0,0502	0,0527
540,0	0,0519	0,0548	0,0577
520,0	0,0569	0,0601	0,0634
500,0	0,0629	0,0664	0,0701
480,0	0,0697	0,0738	0,0780
460,0	0,0778	0,0826	0,0873
440,0	0,0875	0,0931	0,0984
420,0	0,0993		
400,0	0,1142		

Um die magnetische Drehung des gelösten Schwefels zu bestimmen, ist die Mischungsregel in der Form von Schönrock[2]) anzuwenden. Sie lautet

$$\omega = \omega_1 \frac{q_1}{s_1} + \omega_2 \frac{q_2}{s_2},$$

worin bezeichnet wird mit ω die Verdetsche Konstante der Lösung, mit ω_1 die des Lösungsmittels, mit ω_2 die der gelösten Substanz, mit q_1 die Anzahl der Gramm Lösungsmittel in 1 cm³ Lösung, mit q_2 die Anzahl der Gramm gelöster Substanz in 1 cm³ Lösung, ferner mit s_1 und s_2 die auf Wasser von 4° bezogene Dichte der Lösungsmittel bzw. des gelösten Stoffes. Diese Regel wird ihre Gültigkeit grundsätzlich behalten, solange bei der Vermischung keine oder nur geringe Volumenkontraktion oder

[1]) Zum Vergleich sei im folgenden die Rotationsdispersion des CS_2 wiedergegeben, die von Castleman und Hulburt mittels gekreuzter Nicolprismen bestimmt wurde (vgl. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, Bd. 2, S. 1013, 1923). Die von uns für dieselben Wellenlängen erhaltenen Resultate sind daneben aufgetragen.

λ (mμ)	Castleman u. Hulburt	Hori u. Okazaki
623	0,0359	0,0367
589	0,0420	0,0422
553	0,0497	0,0490
546	0,0513	0,0505
502	0,0615	0,0622
436	0,0872	0,0896
	(Temperatur 21,6° C)	(Temperatur 18,6° C)

[2]) O. Schönrock, ZS. f. Phys. **46**, 314, 1928.

Dilatation eintritt, d. h. die Summe $q_1/s_1 + q_2/s_2$ annäherungsweise gleich 1 gesetzt werden kann. Da bei der Lösung des Schwefels in CS_2 diese Beziehung recht gut erfüllt ist, so berechnet sich die vom Schwefel herstammende magnetische Drehung ω_2 nach der Gleichung

$$\omega_2 = \frac{s_2}{q_2}\left(\omega - \omega_1 \frac{q_1}{s_1}\right) = \frac{s_2}{q_2}(\omega - \omega_1) + \omega_1 .$$

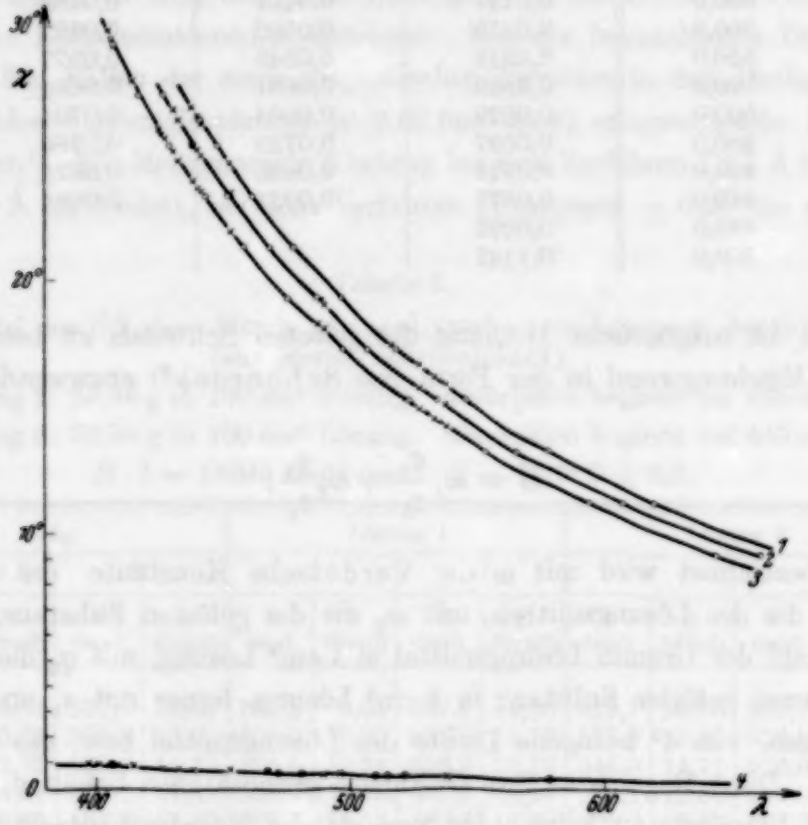


Fig. 5.
1 Lösung 2, 2 Lösung 1, 3 CS_2, 4 Quarzglas.
○ Pointolitelampe. × Eisenbogen. ◎ Messingbogen.

Tabelle 4.
Verdetsche Konstanten des Schwefels in CS_2*-Lösung.* $T = 18{,}6°$ C.

λ	Lösung 1	Lösung 2
620,0	0,065	0,066
600,0	0,068	0,069
580,0	0,076	0,075
560,0	0,082	0,082
540,0	0,091	0,091
520,0	0,100	0,101
500,0	0,110	0,112
480,0	0,125	0,126
460,0	0,142	0,142
440,0	0,162	0,161

Die Dichte des von uns benutzten Schwefels (rhombisch), die mittels eines Pyknometers bestimmt wurde, betrug 2,066. Da die Anzahl der Gramm Schwefel in 1 cm^3 Lösung 0,1546 und 0,3055 für Lösung 1 bzw. 2 ist, so ergeben sich die in Tabelle 4 wiedergegebenen ω_2-Werte.

Man sieht hieraus, daß das magnetische Drehungsvermögen des Schwefels unabhängig von der Konzentration der Lösung ist, wie es sein soll, solange die Schönrocksche Regel als gültig angenommen wird, d. h. CS_2 auf Schwefel nicht chemisch einwirkt.

Port Arthur, Phys. Lab. d. Techn. Hochschule, Süd-Mandschurei.

Die ultravioletten Banden des Phosphoroxyds.

Von **P. N. Ghosh** und **G. N. Ball** in Calcutta.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1931.)

Die Ultraviolettbanden des PO werden mit hoher Dispersion ausgemessen. Sie werden in ein einziges System eingeordnet. Für die Schwingungskonstanten des Moleküls ergeben sich die folgenden Werte:

$$\omega'_e = 1391{,}0\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$x'_e\omega'_e = 7{,}65\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$\omega''_e = 1230{,}64\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$x''_e\omega''_e = 6{,}52\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die für den tieferen Zustand berechnete Dissoziationswärme beträgt 7,4 Volt. Das Bandensystem wird einem $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Übergang zugeschrieben.

Einleitung. Phosphorverbindungen liefern im in Luft brennenden Kohlebogen ein helles Spektrum, das zwischen $\lambda = 2760$ und $\lambda = 2280$ liegt. Die Banden sind nach der Seite kürzerer Wellenlängen abschattiert. Sie sind schon früher von Geuter[1]), de Watteville[2]), Gramont[3]) und von Emeléus und Purcell[4]) beobachtet und dem Phosphoroxyd zugeschrieben worden. Für frühere auf sie bezügliche Arbeiten sei auf das Kaysersche Handbuch der Spektroskopie, Bd. 6, S. 253, 1912 verwiesen.

Vor kurzem hat Petrikaln[5]) in seinem Versuch, den Ursprung der Phosphorlumineszenz zu finden, die Emissions- und Absorptionsspektren des Phosphortrioxyds (P_2O_3) und Phosphorpentoxyds (P_2O_5) untersucht. Er fand eine Anzahl Banden zwischen $\lambda = 2636$ und $\lambda = 2366$ und betrachtete das mehratomige Molekül P_2O_3 als ihren Ursprung.

Wir sind jedoch der Ansicht, daß die Banden dem zweiatomigen Molekül PO angehören, und in diesem Falle ist ihre Analyse im Lichte der modernen Theorie der Bandenspektren, wie sie von Hund, Mulliken u. a. entwickelt worden ist, von erheblichem Interesse. Eine solche Analyse hatte schon Mecke[6]) mit den damals verfügbaren Daten in Angriff genommen. Zu diesem Zweck sind aber Daten, die genauer als die bisher vorhandenen sind, notwendig. Daher ist das Ziel der vorliegenden

---

[1]) P. Geuter, ZS. f. wiss. Photogr. **5**, 1, 1907.
[2]) C. de Watteville, ebenda **7**, 279, 1909.
[3]) A. Gramont, C. R. **149**, 263, 1909.
[4]) H. J. Emeléus u. R. H. Purcell, Journ. Chem. Soc. London 1929, S. 788.
[5]) A. Petrikaln, ZS. f. Phys. **51**, 395, 1928.
[6]) R. Mecke, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie, 1929, S. 23.

Untersuchung, neue Messungen der Banden vorzunehmen und ihre Schwingungsquantenanalyse durchzuführen.

Versuchsanordnung. Als Lichtquelle wurde ein Kohlebogen benutzt, dessen Elektroden in rechtem Winkel zueinander stehen. Die untere senkrecht stehende Elektrode (+) wurde durch eine zur Aufnahme des Phosphorpentoxyds ausgebohrte Kohle gebildet, während die obere horizontale aus einem massiven Kohlestab bestand. Die Aufnahmen wurden mit einem Quarzspektrograph (Littrowtype, Hilger E I) mit einer Dispersion ausgeführt, die bei $\lambda = 2760$ 3,75 Å/mm und bei $\lambda = 2280$ 1,92 Å/mm betrug. Zum Vergleich wurden Eisenlinien benutzt. Die Messungen wurden auf drei voneinander unabhängigen Platten mit einem Hilgerschen Kreuzschlittenkomparator ausgeführt und sind auf $\pm$ 0,02 Å genau. Zur Berechnung der Wellenlängen wurde eine Brunswiga-Rechenmaschine benutzt; sie wurden auf Vakuumwellenzahlen mit Hilfe der Kayserschen Tabelle der Schwingungszahlen umgerechnet.

Wellenlängenangaben. Eine Betrachtung der Platten lehrt, daß jede Bande doppelt doppelköpfig ist, also so aussieht, als ob sie vier Köpfe hätte. Es liegt nahe, anzunehmen, daß das nur die P- und Q-Köpfe der beiden Komponenten einer Dublettbande sind, die man auch erwarten sollte, wenn die Bande von einem zweiatomigen Molekül, dem PO stammt. Die Wellenlängen dieser vier Köpfe, nämlich P_1, Q_1, P_2 und Q_2 sind in Tabelle 1 gemeinsam mit den Angaben früherer Autoren zum Vergleich zusammengestellt.

Schwingungsquantenanalyse. Für die Bezeichnung der Schwingungsquantenzustände der Banden wurde die vor kurzem von Mulliken[1]) für die Spektren zweiatomiger Moleküle gegebene Bezeichnungsweise benutzt. Man weiß jetzt wohl, daß die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls gegeben ist durch

$$E_v = hc\,\omega_e\,(v + \tfrac{1}{2}) + \cdots, \qquad (1)$$

wo v die Schwingungsquantenzahl bedeutet und ganzzahlig ist, 0, 1, 2, ... ω_e ist die mechanische Schwingungsfrequenz für unendlich kleine Amplitude. Der Index e bezieht sich auf den schwingungslosen Zustand, für den $v + \frac{1}{2} = 0$.

So lassen sich also in einem Bandensystem die Wellenzahlen des Bandenursprungs (oder praktisch ihrer Köpfe) durch die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \nu &= \nu_e + \nu_v \\ &= \nu_e + \{\omega'_e\,(v' + \tfrac{1}{2}) - x'_e\,\omega'_e\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\} \\ &\quad - \{\omega''_e\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - x''_e\,\omega''_e\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **36**, 611, 1930.

Tabelle 1.

Diese Untersuchung	Ältere Daten			
λ in I. Å.	Petrikaln	Gramont	de Watteville	Geuter
—	—	2789	—	—
—	—	75	—	—
2761,15	—	61	—	—
59,83	—	—	—	—
46,30	—	46	—	—
—	—	30	—	—
21,50	—	—	—	—
20,20	—	—	—	—
06,81	—	—	—	—
05,12	—	—	—	—
03,78	—	04	—	2699
2692,40	—	—	—	—
90,80	—	2690	—	—
89,50	—	—	—	89
76,72	—	77	—	78
75,45	—	—	—	—
62,90	—	62	—	62
61,55	—	—	—	—
49,80	—	—	—	—
48,20	—	47	—	—
36,30	2636,30	35,2	—	35
34,84	35,00	34,7	—	32
23,42	23,40	23,6	—	—
21,90	22,10	22,5	—	—
20,54	20,50	21,0	—	—
19,18	19,30	—	—	19
10,70	10,70	11,0	—	—
09,13	09,50	09,9	—	—
07,99	07,90	08,2	—	—
06,76	06,70	07,0	—	06
2598,10	—	—	—	—
96,60	—	2596,9	—	—
95,70	2595,50	95,2	—	—
94,53	—	—	—	2594
83,63	—	—	—	83
82,47	—	82,6	—	—
71,97	—	—	—	—
70,70	—	70,5	—	67
60,36	—	—	—	—
59,10	—	—	—	—
55,05	55,0	55,0	2554,75	—
53,60	53,4	53,6	53,55	—
43,94	43,9	44,0	43,75	—
42,40	42,4	42,5	42,5	—
40,39	40,3	40,5	40,25	41
39,06	39,1	39,1	39,1	38
33,00	32,8	32,9	32 95	—
31,40	31,5	31,8	31,70	—
29,42	29,4	29,5	29,35	—
28,23	28,2	27,9	27,90	28
22,20	—	22,0	22,30	—
20,50	20,9	20,3	20,60	—
18,70	18,6	19,4	18,25	—

Diese Untersuchung	Ältere Daten			
λ in I. Å.	Petrikaln	Gramont	de Watteville	Geuter
2517,55	2517,2	2517,9	2517,00	—
11,42	—	—	—	—
09,93	—	—	—	—
08,07	07,8	07,6	07,75	—
07,00	06,7	06,5	06,55	—
2477,90	2477,60	2477,8	2477,90	2478
76,39	76,0	76,1	76,50	77
68,30	67,9	68,0	68,15	—
66,75	66,4	66,6	66,80	—
64,23	63,8	64,0	63,60	64
62,91	62,4	62,7	62,70	63
58,96	—	—	—	—
57,40	—	—	—	—
54,60	54,3	54,4	54,45	53
53,30	53,0	53,0	53,30	51
—	—	35,0	—	—
—	—	19,9	—	—
2396,30	2395,9	2396,0	2396,25	2396
94,65	94,4	94,2	94,65	94
87,94	87,6	87,2	88,10	88
86,47	86,1	86,5	86,35	86
83,50	83,1	83,1	83,30	—
82,23	81,6	82,0	82,00	82
79,87	79,4	79,3	79,90	80
78,47	78,2	77,9	78,40	—
75,23	75,0	75,1	75,20	76
73,99	73,7	73,9	73,80	73
71,94	—	71,9	71,80	—
70,54	—	70,2	70,35	—
67,29	67,0	67,2	67,15	—
65,95	65,9	66,0	65,95	—
64,05	—	—	—	—
62,70	—	—	—	—
59,45	—	59,8	59,15	—
58,00	—	58,1	57,90	—
—	—	—	51,35	—
—	—	—	50,05	—
20,60	—	20,6	20,65	—
18,82	—	19,0	19,05	—
13,70	—	13,6	13,60	—
12,06	—	11,9	11,95	—
—	—	08,4	08,40	—
06,92	—	06,9	06,90	—
05,34	—	05,1	05,15	—
01,66	—	01,6	01,60	—
00,36	—	00,2	00,20	—
2298,70	—	2298,3	2298,30	—
94,87	—	94,6	94,65	—
93,60	—	93,3	93,35	—
92,30	—	—	92,00	—
88,19	—	88,10	88,10	—
87,00	—	86,7	86,75	—
81,73	—	81,3	81,30	—
80,70	—	80,3	80,35	—

darstellen, wo ν_e der Änderung der Elektronenenergie entspricht und als der Ursprung eines Bandensystems definiert ist. Striche (') und Doppelstriche ('') entsprechen den dem oberen bzw. unteren Elektronenzustand zugeschriebenen Größen. Die Gleichung (2) zeigt, daß der Ursprung der (0, 0)-Bande nicht mit dem Ursprung des Bandensystems zusammenfällt.

Ferner werden die Schwingungstermdifferenzen folgendermaßen bezeichnet:

$$\Delta G\,(v+\tfrac{1}{2}) = G\,(v+1) - G\,(v) \tag{3}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \Delta^2 G\,(v)\,[&\equiv \Delta G\,(v+\tfrac{1}{2}) - \Delta G\,(v-\tfrac{1}{2})] \\ &= G\,(v+1) - 2\,G\,(v) + G\,(v-1). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die Konstanten der Gleichung (2) wurden mit der von Brice[1]) vorgeschlagenen graphischen Methode ausgewertet und durch Gleichung (3) und (4) nachgeprüft.

Schon im vorigen Abschnitt wurde darauf hingewiesen, daß die in Frage stehenden Banden (Fig. 1, 2 und 3) doppelköpfig und nach den kürzeren Wellenlängen hin abschattiert sind. Nehmen wir nun an, daß das Bandensystem einem Übergang zwischen zwei normalen Niveaus entspricht, so können wir die vier Köpfe jeder Bande als von den P_1-, Q_1-, P_2- bzw. Q_2-Zweigen gebildet auffassen. Die Schwingungszuordnung dieser Köpfe zeigt Tabelle 2.

Die Gleichung für die Beziehung zwischen den Wellenzahlen der Köpfe lautet

$$\nu = \left.\begin{matrix} 40\,264{,}7 \\ 40\,488{,}5 \end{matrix}\right\} + \{1391{,}00\,(v'+\tfrac{1}{2}) - 7{,}65\,(v'+\tfrac{1}{2})^2\} - \{1230{,}64\,(v''+\tfrac{1}{2}) - 6{,}52\,(v''+\tfrac{1}{2})^2\}. \tag{5}$$

Die Dissoziationswärme für den Grundzustand, wie sie sich aus dem Abstand der Schwingungsniveaus berechnet, ist gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} D_0'' &= \frac{(1224{,}12)^2}{2\times 2\times 6{,}52\times 8106} \\ &= 7{,}4 \text{ Volt}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Mögliche Elektronenübergänge. Nach der Annahme von Hund[2]) stellt ein Molekül ein Mittelding zwischen zwei Grenzfällen dar, nämlich 1. zwei getrennten Atomen und 2. dem „vereinigten Atom". Das „vereinigte Atom" kann man sich dadurch hervorgebracht denken, daß man die beiden Komponenten so dicht zusammengebracht hat, daß ihre Kerne

[1]) B. A. Brice, Phys. Rev. **35**, 960, 1930.
[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926 und folgende Arbeiten.

zusammenfallen. Jedem einfachen Molekül entspricht daher ein solches Atom, dessen Herstellung durch eine derartige Synthese ein reines Ge-

Fig. 1.

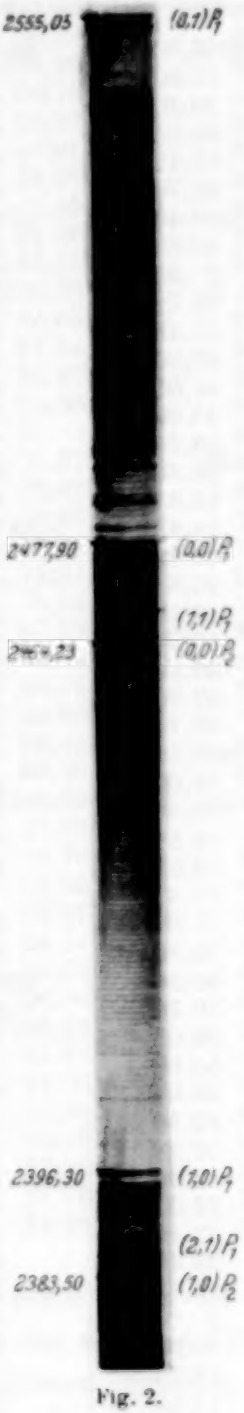


Fig. 2.

Fig. 3.

dankenexperiment ist. So ist Mg das C_2 entsprechende vereinigte Atom, Al entspricht CN, P entspricht NO und so fort. Die Quantenzahl-

Tabelle 2.

v'	v''	Zweig	λ (I. Å.)	ν (Vak.) in cm^{-1}	Bemerkungen
			2746,30	36401,88	
3	7	P_2	21,50	733,58	
0	3	P_1	20,20	751,13	
0	3	Q_1	06,81	932,92	Über Q_1 (1,4) überlagert
1	4	P_1	05,12	956,27	
0	3	P_2	03,78	974,31	
0	3	Q_2	2692,40	37130,57	Über Q_1 (2,5) überlagert
2	5	P_1	90,80	152,66	
1	4	P_2	89,50	170,61	
1	4	Q_2	76,72	348,35	
2	5	P_2	75,45	365,80	
2	5	Q_2	62,90	541,80	
3	6	P_2	61,55	560,93	
3	6	Q_2	49,80	727,48	
4	7	P_2	48,20	750,27	
4	7	Q_2	36,30	920,66	
0	2	P_1	34,84	941,67	
0	2	Q_1	23,42	38106,83	
1	3	P_1	21,90	128,92	
1	3	Q_1	20,54	148,70	
0	2	P_2	19,18	168,51	
0	2	Q_2	10,70	292,52	
2	4	P_1	09,13	315,52	
2	4	Q_1	07,99	332,27	
1	3	P_2	06,76	350,36	
1	3	Q_2	2598,10	478,17	
3	5	P_1	96,60	500,41	
3	5	Q_1	95,70	513,75	
2	4	P_2	94,53	531,12	
2	4	Q_2	83,63	693,66	
3	5	P_2	82,47	711,04	
3	5	Q_2	71,97	869,07	
4	6	P_2	70,70	888,27	
4	6	Q_2	60,36	39045,30	
5	7	P_2	59,10	064,53	
5	7	Q_2	55,05	126,45	
0	1	P_1	53,60	148,66	
0	1	Q_1	43,94	297,31	
1	2	P_1	42,40	321,11	
1	2	Q_1	40,39	352,22	
0	1	P_2	39,06	372,83	
0	1	Q_2	33,00	467,02	
2	3	P_1	31,40	491,97	
2	3	Q_1	29,42	522,88	
1	2	P_2	28,23	541,48	
1	2	Q_2	22,20	636,00	
3	4	P_1	20,50	662,74	
3	4	Q_1	18,70	691,08	
2	3	P_2	17,55	709,21	
2	3	Q_2	11,42	806,44	
4	5	P_1	09,93	830,23	
4	5	Q_1	08,07	859,29	
3	4	P_2	07,00	876,30	
3	4	Q_2			

v'	v''	Zweig	λ (I. Å.)	ν (Vak.) in cm^{-1}	Bemerkungen
0	0	P_1	2477,90	40344,57	
0	0	Q_1	76,39	369,16	
1	1	P_1	68,30	501,47	
1	1	Q_1	66,75	526,92	
0	0	P_2	64,23	568,35	
0	0	Q_2	62,91	590,10	
2	2	P_1	58,96	655,30	
2	2	Q_1	57,40	681,10	
1	1	P_2	54,60	727,50	
1	1	Q_2	53,30	749,08	
1	0	P_1	2396,30	41718,28	
1	0	Q_1	94,65	747,03	
2	1	P_1	87,94	864,27	
2	1	Q_1	86,47	890,11	
1	0	P_2	83,50	942,30	
1	0	Q_2	82,23	964,66	
3	2	P_1	79,87	42006,27	
3	2	Q_1	78,47	030,99	
2	1	P_2	75,23	088,33	
2	1	Q_2	73,99	110,31	
4	3	P_1	71,94	146,70	
4	3	Q_1	70,54	171,49	
3	2	P_2	67,29	229,48	
3	2	Q_2	65,95	253,40	
5	4	P_1	64,05	287,35	
5	4	Q_1	62,70	311,51	
4	3	P_2	59,45	369,78	
4	3	Q_2	58,00	395,84	
2	0	P_1	2320,60	43079,05	
2	0	Q_1	18,82	112,11	
3	1	P_1	13,70	207,51	
3	1	Q_1	12,06	238,15	
4	2	P_1	06,92	334,48	
4	2	Q_1	05,34	364,18	
3	1	P_2	01,66	433,50	
5	3	P_1	00,36	458,05	Über Q_2 (3,1) überlagert
5	3	Q_1	2298,70	489,43	
4	2	P_2	94,87	561,40	
4	2	Q_2	93,60	586,12	
6	4	Q_1	92,30	610,84	
5	3	P_2	88,19	689,16	
5	3	Q_2	87,00	711,89	
6	4	P_2	81,73	812,85	
6	4	Q_2	80,70	832,62	

bezeichnungen sollen im Molekül gleich der des vereinigten Atoms sein. Nehmen wir nun an, daß das normale PO-Molekül aus den normalen Phosphor- und Sauerstoffatomen gebildet wird, so können wir dem PO-Molekül die folgende Konfiguration zuordnen. Wir haben für den unangeregten Zustand des O-Atoms die Konfiguration

$$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^4$$

und für den unangeregten Zustand des P-Atoms

$$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)^3,$$

so daß für das normale PO-Molekül die Konfiguration die folgende ist:

$$(1s\sigma)^2\,(2s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2\,(2p\pi)^4\,(3s\sigma)^2\,(3p\sigma)^2\,(3p\pi)^4\,(4s\sigma)^2\,(3d\sigma)^2\,(3d\pi),$$

während für den ersten angeregten Zustand gilt:

$$(1s\sigma)^2\,(2s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2\,(2p\pi)^4\,(3s\sigma)^2\,(3p\sigma)^2\,(3p\pi)^4\,(4s\sigma)^2\,(3d\sigma)^2\,(4p\sigma).$$

Wir können also annehmen, daß das in Frage stehende Bandensystem durch den Elektronenübergang $4p\sigma \rightarrow 3d\pi$ entsteht, was $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ entspricht.

Von den Elementen der fünften Gruppe, nämlich N, P, As, Sb und Bi sind zwei Bandensysteme für das Molekül NO bekannt, die auch vollständig analysiert sind. Von diesen entsteht das γ-System[1]) durch einen $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Übergang und ist nach der Seite kurzer Wellenlängen abschattiert. Die hier untersuchten PO-Banden haben denselben Typ der Abschattierung und man kann also annehmen, daß dieses Bandensystem dem γ-System des NO entspricht. Außerdem ist der gefundene Dublettabstand der PO-Banden von der richtigen Größenordnung, die man bei einem solchen Vergleich erwarten müßte. Wir haben nämlich für die γ-Banden des NO

$$\Delta\nu = 124{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$$

und für die PO-Banden

$$\Delta\nu = 221{,}0\ \mathrm{cm}^{-1},$$

was angenähert die Elektronenfrequenzdifferenz von Q_1 und Q_2 bei der (0, 0)-Bande ist.

Die Analyse der Rotationsstruktur der Banden wird von einem von uns in den Spektrogrammen dritter Ordnung, die mit einem 5 m-Konkavgitter aufgenommen sind, durchgeführt und wir hoffen, eindeutigen Aufschluß über die Art des Übergangs zu gewinnen.

Applied Physics Laboratory, University College of Science and Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta.

[1]) M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121, 1927.

(Wissenschaftliche Mitteilung aus der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen.)

Neue Methode zur Untersuchung von Faserstrukturen und zum Nachweis von inneren Spannungen an technischen Werkstücken.

Von **F. Regler** in Wien.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1931.)

Die Mitteilung behandelt eine röntgenographische Methode, die es gestattet, Faserstrukturen sowie innere Spannungen an technischen Werkstücken, z. B. an Schienen, Brücken, Maschinen usw. nachzuweisen, ohne das Werkstück beschädigen zu müssen.

Um Faserstrukturen und innere Spannungen nachweisen zu können, wurde bisher ein dünnes Plättchen des zu untersuchenden Materials nach der Lauemethode untersucht. Für diese Untersuchungen wird gewöhnlich Bremsstrahlung[1]) oder die charakteristische Röntgenstrahlung von Molybdän plus der ihr überlagerten Bremsstrahlung verwendet und es sind die bei dieser Untersuchungsart sich ergebenden Vor- bzw. Nachteile in der unten zitierten Arbeit kurz zusammengestellt.

Für alle derartigen Untersuchungen ist es aber nötig, dünne Plättchen aus dem Material herauszuarbeiten. Da dies in vielen Fällen nicht angängig oder auch wegen der Härte des zu untersuchenden Materials gar nicht möglich ist, wurde vom Verfasser eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, alle derartigen Untersuchungen am fertigen Werkstück selbst ohne Zerstörung desselben, also auch an Brücken, Schienen, Achsen usw. auszuführen. Diese Methode gestattet es auch, ein ganzes Werkstück schrittweise abzutasten bzw. Mikroskopschliffe an der im Mikroskop untersuchten Stelle röntgenographisch zu untersuchen. Diese Methode beruht im wesentlichen auf der Verwendung der Interferenzstrahlen mit großem Glanzwinkel ϑ, also auch meistens der höheren Ordnungen, gegenüber der Verwendung der niedrigen Ordnungen bei der Laue- oder Debye-Scherrer-Plattenmethode. Um diese Untersuchungen ausführen zu können, genügt aber ein so kleiner Ausschnitt aus dem Strahlenkegel, wie ihn die Debye-Scherrer-Filmmethode liefert, nicht, sondern muß der Schnitt

[1]) F. Regler, Ergebn. d. techn. Röntgenkde. **2**, 108ff., 1931.

des Interferenzstrahlenkegels mit einer Ebene studiert werden. Der plane Film wird daher für diese Untersuchung durchlocht und direkt in den primären Röntgenstrahlengang gebracht. Um eine zu starke Schleierschwärzung des Films zu vermeiden, ist die Verwendung von langwelliger Röntgenstrahlung, also z. B. Eisenstrahlung, für diese Untersuchungen angezeigt. Die dafür nötige Apparatur zeigt Fig. 1. Da infolge der geringen Streustrahlenbildung bei Verwendung langwelliger Röntgenstrahlung kein seitlicher Schutz des Films gegen vagabundierende Röntgenstrahlen nötig ist, kann jedes beliebig große Werkstück zur Aufnahme herangezogen werden. Es kann auch die Röhre mitsamt der Aufnahmevorrichtung an das Werkstück, z. B. Brücke, herangebracht und so große Gegenstände

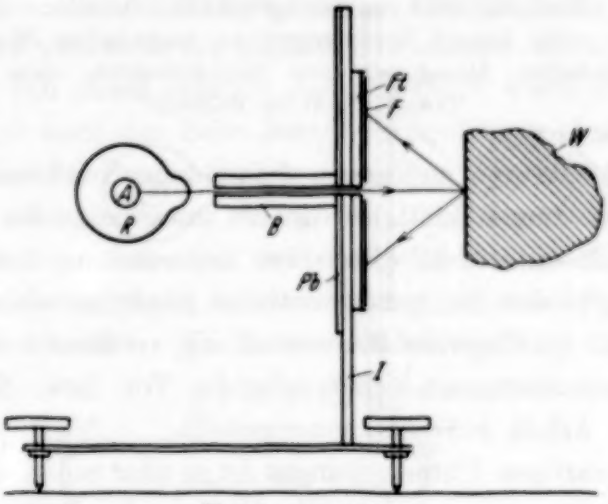


Fig. 1. Apparatur.
R Röntgenröhre. *A* Antikathode. *B* Blende. *Pb* Blei. *I* Isoliermaterial. *Ft* Filmträger. *F* Film. *W* Werkstück.

untersucht werden. Der Röntgenstrahl wird für diese Zwecke durch die Blende parallel gemacht, durchdringt hierauf einen durchlochten planen Filmträger und ein Täschchen aus schwarzem Papier, in welches der Film gesteckt ist, dem für den ungehinderten Röntgenstrahlendurchgang ein Loch ausgestanzt wurde, und trifft hierauf den zu untersuchenden Gegenstand. An diesem Gegenstand werden nun die Röntgenstrahlen abgebeugt und treffen je nach der Gitterkonstante des polykristallinen Materials und nach der Film-Präparat-Distanz ein oder mehrere Strahlenkegel den Film, auf dem sich als Schnittfigur der senkrecht zur Kegelachse stehenden Filmebene mit dem Kreiskegel ein geschlossener Kreis abbildet. Der Öffnungswinkel des Kreiskegels ist durch die kristallographischen Daten des zu untersuchenden Materials und die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung definiert.

Die Eindringtiefe der K_α-Strahlung des Eisens. Bekanntlich können Untersuchungen auf die oben geschilderte Art, die wir kurz Reflexionsmethode nennen wollen, nur mit langwelliger, monochromatischer Röntgenstrahlung ausgeführt werden, da nur diese Strahlung einerseits bei noch relativ niedrigen Ordnungen Interferenzen von großem Winkel liefert, während z. B. die Interferenzen der Molybdänstrahlung bei demselben Winkel bereits so hohe Ordnungen erreichen würden, daß sie infolge ihrer Intensitätsarmut extrem lange Expositionszeiten erfordern würden, andererseits aber eine kurzwelligere Strahlung die Eigenstrahlung des Materials zu stark anregen würde.

Da gegen die Verwendung von langwelliger Röntgenstrahlung vom metallographischen Standpunkt der Einspruch erhoben werden könnte, daß diese Strahlung zu wenig tief in das zu untersuchende Material eindringe und daher nur die an der Oberfläche befindlichen Gefügeveränderungen anzeige, die mit dem inneren Gefügezustand des Materials nichts gemein haben, wurde untersucht, wie tief die charakteristische K_α-Strahlung des Eisens in einige technisch wichtige Materialien eindringen kann, um noch so viel Intensität zu besitzen, daß sich die im Innern zur Interferenz gebrachten Strahlen am Röntgenfilm noch deutlich abbilden. Dieser Berechnung liegt die Verwendung von unverstärkten Schleussner-Doneo-Filmen zugrunde und es kann aus den im nachfolgenden wiedergegebenen Schwärzungskurven sowohl für verstärkten Doneo- als auch für verstärkten und normalen Agfa-Lauefilm die Rechnung leicht in derselben Weise, wie hier gezeigt, ausgeführt werden.

Zu diesem Zwecke wurden vom Verfasser die Schwärzungskurven sowohl von unverstärkten Doneo- bzw. Lauefilmen als auch von mit $HgCl_2$ verstärkten Filmen aufgenommen und in Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Die Schwärzung der Filme wurde mit der charakteristischen Fe-K_α-Strahlung vorgenommen und die geschwärzten Stellen im Zeissschen Stufenphotometer ausgemessen.

Legt man der Schwärzung der Interferenzpunkte willkürlich die Schwärzung $S = 1{,}0$ zugrunde, und nimmt man an, daß im Vergleich zu einer Schwärzung von $S = 1{,}0$ eine Schwärzung von 0,2 noch deutlich erkennbar ist, so kann man aus Fig. 2 ersehen, daß die zur Erzeugung der Schwärzung $S = 1{,}0$ nötige Intensität etwa $\frac{2{,}8}{0{,}4} = 7$ mal so groß sein muß, wie die zur Erzeugung der Schwärzung $S = 0{,}2$ nötige. Für diese Überlegung ist die Annahme gemacht, daß ein Interferenzpunkt mit der Schwärzung 1,0 durch Beugung an der Oberfläche des Materials entsteht,

während für einen anderen Reflexionspunkt mit der Schwärzung 0,2 an der Oberfläche keine beugenden Netzebenen vorhanden waren und erst

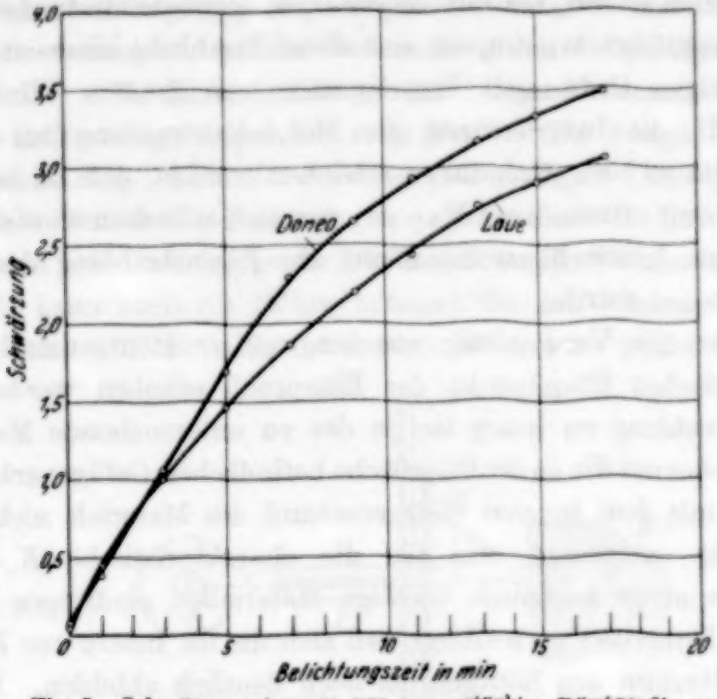


Fig. 2. Schwärzungskurven von unverstärkten Röntgenfilmen.

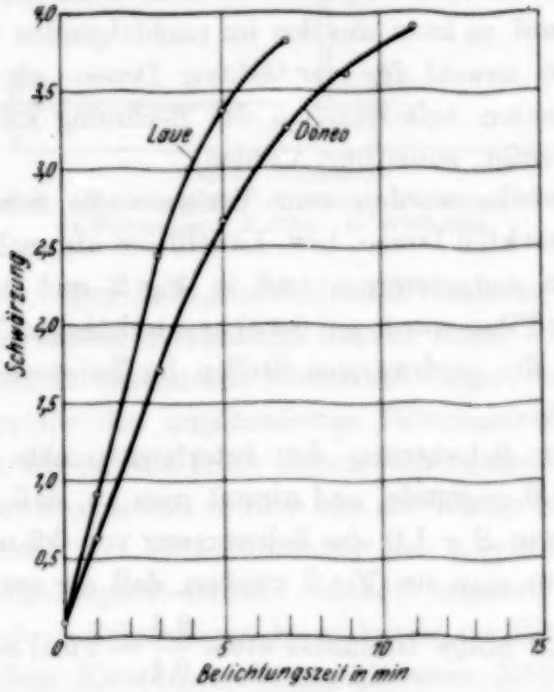


Fig. 3. Schwärzungskurven von Röntgenfilmen, mit $HgCl_2$ verstärkt.

in einer gewissen zu berechnenden Tiefe „D_1" von der Oberfläche eine Netzebene sich befand, die mit dem Primärstrahl den Winkel ϑ einschließt.

Diese Überlegung gilt also nur für diskontinuierliche Schwärzungen des Interferenzringes. Bezeichnet man den gesamten Weg, den der Röntgenstrahl im zu untersuchenden Material zurückzulegen hat, mit „D", gemessen in Zentimeter, so erhält man für D den Wert

$$D = \frac{\log 7}{\mu \log e}.$$

Die untenstehende Fig. 4 gibt diese Werte als Funktion der Atomnummer Z mit Ausnahme der Stellen der selektiven Absorption wieder. Da

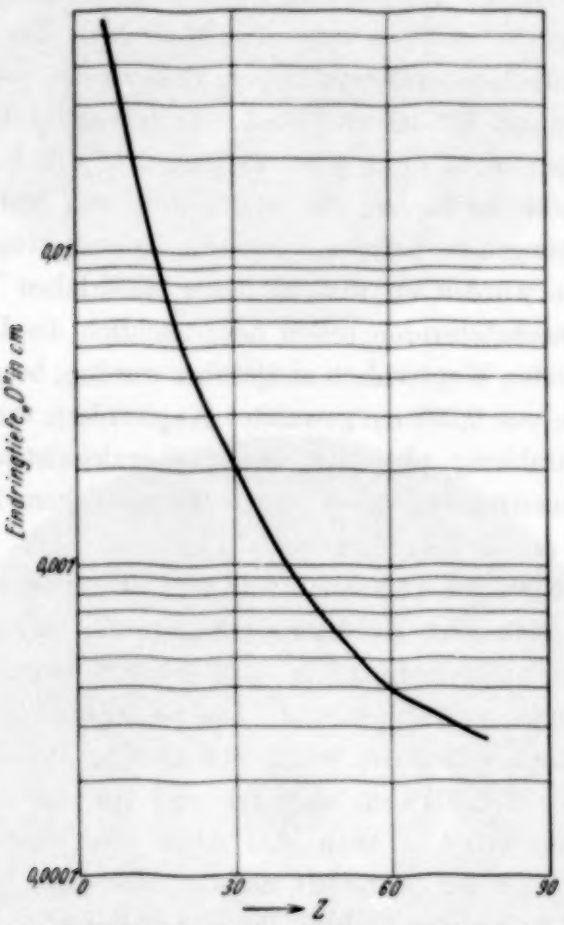


Fig. 4. Eindringtiefe D als Funktion der Atomnummer Z.

D die Gesamtdicke des Materials angibt, die der Röntgenstrahl überhaupt durchdringen darf, um noch eine Schwärzung von 0,2 auf dem photographischen Film zu erzeugen, so findet man die senkrechte Eindringtiefe D_1 nach der leicht abzuleitenden Formel

$$D_1 = -D \frac{\cos 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta}.$$

Da 2ϑ unbedingt größer als 90^0 sein muß, um überhaupt auf dem Film eine Reflexion erhalten zu können, wird der Wert D_1 wieder positiv. Die Fig. 4 lehrt also, daß die Eindringtiefe der Eisenstrahlung nicht so minimal ist, wie man im ersten Moment anzunehmen geneigt wäre, und daß also auch mit Hilfe dieser Strahlung schon Einblicke in das Gefüge des Materialinnern zu erwarten sind. Vom Verfasser ausgeführte Untersuchungen haben als Bestätigung der errechneten Werte ergeben, daß auf Reflexionsdiagrammen von Kupfer, das eine Dicke von 10^{-3} cm hatte und auf Eisen aufgeklebt war, deutlich die Interferenzkreise des Eisens zu sehen waren, ohne daß die Kupferkreise zu stark geschwärzt gewesen wären.

Vorbehandlung des zu untersuchenden Materials. Die äußerste Oberfläche eines technischen Materials ist normalerweise verunreinigt oder wie z. B. bei Eisen mit Zunder und Rost behaftet und daher für diese Art der Untersuchungen nicht ohne weiteres geeignet. Es handelt sich also darum, eine Methode zu finden, die es gestattet, das Material von Oberflächenverunreinigungen zu befreien, ohne das Kristallgefüge zu verändern. Zu diesem Zwecke wurden an verschiedenen Materialien Untersuchungen ausgeführt. Im nachstehenden sollen hauptsächlich die Untersuchungen, die an einem gewalzten Kupferblech ausgeführt wurden, besprochen werden. Ein auf eine Dicke von 0,008 cm gewalztes Kupferblech wurde mit charakteristischer Mo-Strahlung plus der dieser charakteristischen Strahlung überlagerten Bremsstrahlung nach der herkömmlichen Methode untersucht, wobei sich das in Fig. 5 gezeigte Diagramm ergab. Hierauf wurde dieses Blech auf 0,005 cm abgeschmirgelt und auf dieselbe Weise untersucht. Es zeigte sich, daß die beiden Diagramme vollständig identisch sind, daß also durch das Schmirgeln keinerlei Veränderungen im Innern dieses dünnen Bleches entstanden sind. Um zu untersuchen, ob Ätzmittel das Gefüge im Innern verändern, wurde auf dieselbe Methode das Kupferblech mit HNO_3 auf 0,0018 cm abgeätzt und von diesem Präparat ein Lauediagramm angefertigt. Auch das Ätzen auf diese geringe Dicke veränderte das Gefüge des Materials nicht. Alle diese Untersuchungen, bei denen ja die Interferenzstrahlen ihren Ursprung im Präparatinnern haben, wurden nun nach der oben beschriebenen Reflexionsmethode wiederholt. Fig. 6 gibt das Reflexionsdiagramm desselben Bleches, dessen Texturdiagramm Fig. 5 zeigt. Dieses Diagramm zeigt deutlich die Walzstruktur des Bleches und es sind die Linien, die durch Interferenz der K_α-Strahlung des Eisens an den Netzebenen (222) und (113) entstehen, an bestimmten Stellen wesentlich stärker geschwärzt als der übrige Kreis. Vergleicht man das Diagramm mit dem in Fig. 5 dargestellten, so sieht man

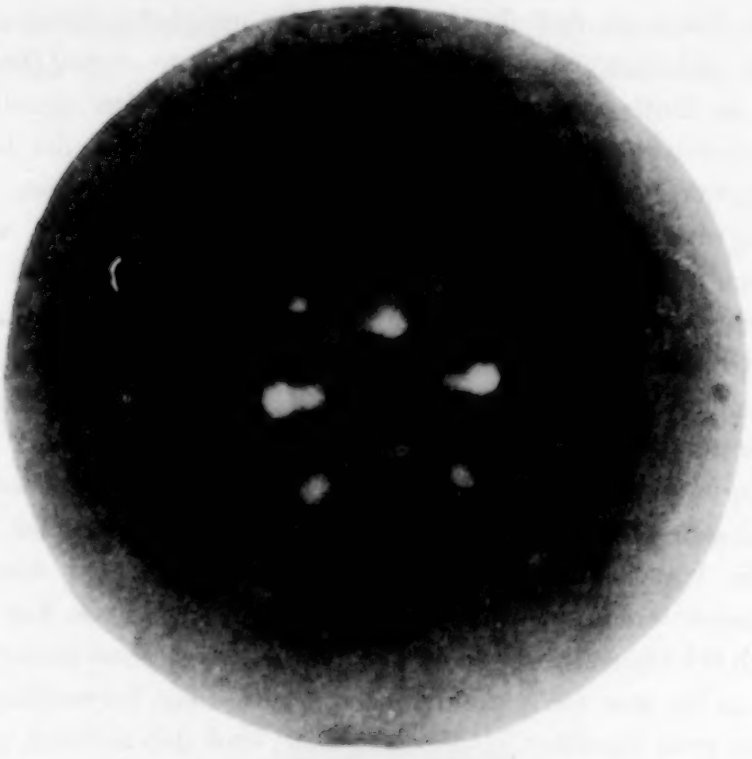


Fig. 5.

Fig. 6.

aus diesem Vergleich, daß die Vermessung der peripheren Breite der Interferenzringe und auch die Zuordnung der Interferenzringe bei Diagrammen, die nach der Reflexionsmethode ausgeführt sind, zu den einzelnen Netzebenen mit weitaus größerer Präzision möglich ist als bei der Laue- bzw. Debye-Scherrer-Plattenmethode. Um nun zu untersuchen, inwieweit die Ätzung das Aussehen des Röntgendiagramms verändert, wurde das Kupferblech mit HNO_3 abgeätzt. Trotzdem die Reaktion sehr stürmisch vor sich ging, unterschied sich das Aussehen des von diesem geätzten Blech ausgeführten Röntgendiagramms in nichts von dem oben beschriebenen. Da aber unter Umständen das Abätzen zu lange Zeit in Anspruch nehmen könnte, wurde das Aussehen des Reflexionsdiagramms nach kräftigem Schmirgeln untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Debye-Scherrer-Kreise viel geschlossener sind als bei den beiden früheren Diagrammen, und daß, obwohl die Walzstruktur noch deutlich zu erkennen ist, dennoch eine starke Unorientiertheit der Kristallite zu bemerken ist, wie dies vom Verfasser auch bei Untersuchungen an anderen Metallen schon bemerkt werden konnte. Es lag nun die Vermutung nahe, daß diese Verwerfung der Kristallite nur ganz oberflächlich vor sich geht, und daß es durch ganz kurzzeitiges Abätzen nach dem Schmirgeln wieder möglich ist, das ursprüngliche Röntgendiagramm zu erhalten. Dadurch wäre es möglich, die Ätzdauer wesentlich abzukürzen. Der Versuch zeigte tatsächlich, daß das von dem geschmirgelten und hierauf in HNO_3 abgeätzten Blech gewonnene Röntgendiagramm wieder mit dem von dem unbehandelten bzw. nur geätzten Blech identisch ist. Diese Untersuchungen, die sich übrigens auch an anderen Metallen, z. B. an Aluminium, das mit alkoholischer Salzsäure, und Eisen und Stahl, die sowohl mit Königswasser als auch mit HCl geätzt wurden, voll bestätigt haben, lehren also, daß durch Ätzen auch mit sehr starken Ätzmitteln das Röntgendiagramm von Metallen unverändert bleibt und daß die durch mechanische Beeinflussung, wie Schmirgeln und Feilen usw. hervorgerufene Umorientierung der Kristallite nur oberflächlich ist und durch Ätzen sofort wieder behoben werden kann. Diese Versuche sowie die mit dieser Methode bereits gewonnenen, hier nicht weiter zur Besprechung gelangenden Erkenntnisse zeigen deutlich, daß die Methode trotz der Langwelligkeit der Eisenstrahlung mindestens alle jene Einblicke in ein Material gibt, die man mit Hilfe der Debye-Scherrer-Platten oder Lauemethode erhalten kann.

Da man also mit Hilfe dieser Reflexionsmethode in der Lage ist, Faserstrukturen an fertigen Werkstücken festzustellen, ist es auch möglich, sogenannte „innere Spannungen" im Material nachzuweisen.

Wie aus obigen Abbildungen experimentell und auch aus der Polanyischen Formel theoretisch folgt, müssen sich Kristallgleitungen in stärker

Fig. 7a.

Fig. 7b.

geschwärzten Stellen des Debyekreises erkennen lassen. Sind aber in einem Kristallhaufwerk nicht nur Gleitungen, sondern auch Biegegleitungen

vorhanden, die im Lauediagramm meist scharfe Asterismen liefern, so müssen die entsprechenden Reflexionsdiagramme scharfe einzelne, unsymmetrische Punkte aufweisen, wie dies auch tatsächlich aus den Fig. 7a und b, 8a und b und 9a und b zu ersehen ist. Die mit a bezeichneten Diagramme sind Laue-, die mit b bezeichneten Reflexionsdiagramme.

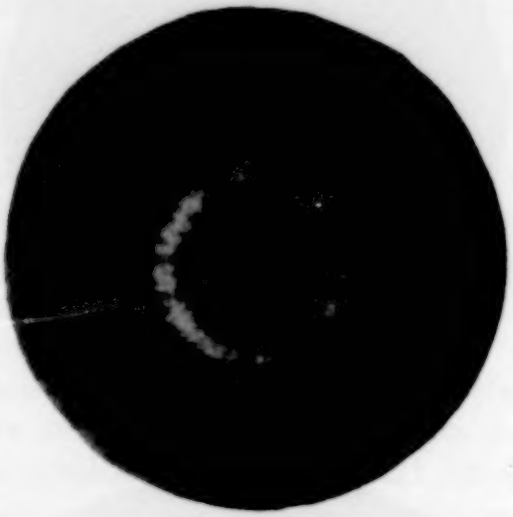


Fig. 8a.

Fig. 8b.

Fig. 7 stammt von einer Untersuchung an einer Kupferprobe, 8 und 9 von Eisenproben. Die Überlegenheit der Reflexionsmethode gegenüber der Lauemethode ist aus den Fig. 8 und 9 besonders deutlich erkennbar. Während nämlich zwischen den beiden Lauediagrammen fast kein Unterschied zu erkennen ist, ist aus den Reflexionsdiagrammen klar zu erkennen,

daß Fig. 8b das Diagramm eines Materials mit „inneren Spannungen", 9b aber das Diagramm eines ebenfalls mit Spannungen behafteten Materials, aber mit beginnender Ziehstruktur darstellt.

Man sieht also aus dem Vergleich der Fig. 7, 8 und 9, daß die Kristallanordnungen, die bei Lauediagrammen Asterismen zeigen, im Reflexions-

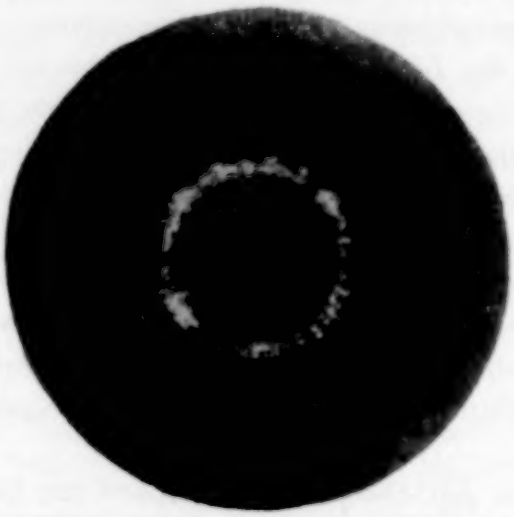


Fig. 9a.

Fig. 9b.

diagramm als in einzelne Punkte aufgelöste Kreise erscheinen. Da aber auch Reflexionsdiagramme von Materialien mit einem grobkristallinen Gefüge, das sich beim Lauediagramm durch Auflösen in Punkte zeigen müßte, ein ähnliches Aussehen liefern, soll im folgenden untersucht werden, ob und in welcher Weise durch Veränderung der Wellenlänge der benutzten

Röntgenstrahlung zwischen diesen beiden Materialeigenschaften eine Unterscheidung getroffen werden kann. Zu diesem Zwecke soll zuerst theoretisch untersucht werden, wie sich das Aussehen von Bremsstrahldiagrammen nach der Reflexionsmethode zu solchen nach der Lauemethode aufgenommenen verhält.

Das Aussehen der Reflexionsdiagramme bei Verwendung eines kontinuierlichen Röntgenspektrums. Bei der Untersuchung von kalt verformten Materialien nach der Lauemethode steht ein kontinuierliches Röntgenspektrum zur Verfügung. Es sollen nun des Vergleichs wegen zwei errechnete Röntgendiagramme von einem gezogenen Kupferdraht, das eine Mal mit Bremsstrahlung nach der Lauemethode, das zweite Mal mit Bremsstrahlung nach der Reflexionsmethode miteinander verglichen werden, um sofort ein Bild davon zu erhalten, wie sich eine Veränderung der Wellenlänge im Reflexionsdiagramm bzw. im Lauediagramm auswirkt. Als Faserachse des gezogenen Kupferdrahtes möge die [111]-Achse gelten und sei eine ideale Ziehstruktur ohne jede Verwerfung den folgenden Überlegungen zugrunde gelegt.

Bezeichnet man den Abstand vom Präparat zur Platte bei der Lauemethode sowie bei der Reflexionsmethode mit „s", so berechnet sich für die Lauemethode der Radius „r" eines von einer Wellenlänge an einer Netzebene gebeugten Interferenzkreises zu $r = s \operatorname{tg} 2\vartheta$, während er für die Reflexionsmethode den Wert $r_1 = s \operatorname{tg} (180 - 2\vartheta)$ erhält. Läßt man nun an einer bestimmten Netzebene eines gezogenen Drahtes ein kontinuierliches Röntgenspektrum beugen, so wird unabhängig von der Wahl der Netzebene für $\lambda = 0$ auch der Glanzwinkel $\vartheta = 0$ werden. Diese rein theoretisch mögliche Annahme zeigt, daß alle Interferenzlinien bei entsprechend kleiner Wellenlänge im Lauediagramm gegen den Wert „Null" konvergieren, daß sie also die Vertikalachse im Koordinatenanfangspunkt schneiden. Der Winkel, den die Interferenzfiguren mit der Vertikalen im Nullpunkt einschließen, ist durch die Bedingung $\cos \delta = \cos \varrho$ gegeben. Nimmt man nun einige Netzebenen heraus und läßt an ihnen das kontinuierliche Röntgenspektrum beugen, so entstehen die bekannten Röntgenasterismen. Während man bei Verwendung von monochromatischer Strahlung jedem Interferenzkreis eine Netzebene zuordnen kann, kann man bei Bremsstrahlung jeder dieser Kurven vierter Ordnung, also jedem Asterismus, eine Netzebene zuordnen. Für den Fall eines gezogenen Kupferdrahtes gibt die Fig. 10 das Schema eines Lauediagramms wieder. Da das Lauediagramm nur jene Strahlen abbilden kann, deren Glanzwinkel $\vartheta < 45^0$ ist, so erscheinen die meisten Asterismen als nicht geschlossen.

Läßt man nun λ immer größere Werte annehmen, so wächst für die gleiche Netzebene mit λ gemäß der Braggschen Gleichung auch ϑ. Wird nun mit zunehmendem „λ" $\cos\vartheta = \cos\varrho$, so wird $\cos\delta = 1$ und $\delta = 0$. Für diesen Wert schließen sich also die Kurven. Aus dieser Überlegung ist zu ersehen, daß Netzebenen, obwohl sie bei regelloser Anordnung gemäß der Braggschen Gleichung noch reflektieren könnten, bei einem bestimmten maximalen λ infolge ihrer gerichteten Anordnung keine Interferenzen mehr ergeben können. Für einen Glanzwinkel $\vartheta > 45^0$ kommen die Interferenzlinien nur mehr in der Reflexionsmethode zur Geltung. In der Reflexionsmethode können naturgemäß nur mehr die oberen Kuppen der Kurven zur Wiedergabe gelangen, weshalb in dieser Methode die kontinuierlichen Bremsstrahlspektren, als welche ja die Asterismen anzusehen sind,

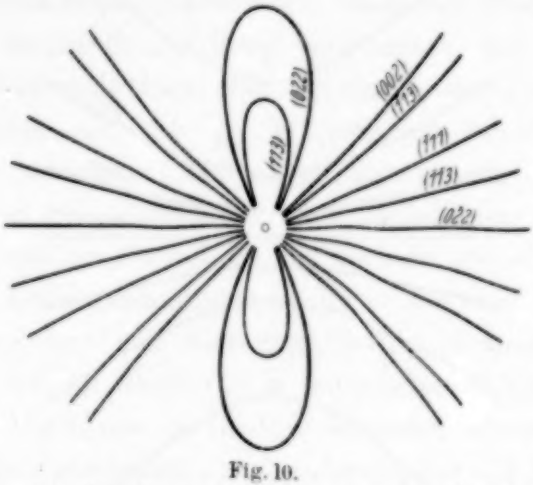


Fig. 10.
Schema eines Lauediagrammes eines gezogenen Kupferdrahtes.

nicht alle durch den Mittelpunkt des Diagramms gehen können, sondern die in Fig. 11 gezeichnete Form haben müssen. Um die Asterismusfiguren auch mathematisch erfassen zu können, ist zu erwägen, daß ihre Gleichung in Polarkoordinaten durch die nachfolgende Überlegung ausgedrückt werden kann. Ist „r" der Radiusvektor und der Winkel $\varphi = 90 - \delta$ der Polwinkel, so ist jeder Punkt der Kurve gegeben durch die Koordinaten

$$r = s \operatorname{tg} 2\vartheta$$

und

$$\varphi = 90 - \delta = \arcsin \frac{\cos\varrho}{\cos\vartheta}.$$

Aus der Bedingung

$$r = \frac{2s \cdot \operatorname{tg}\vartheta}{1 - \operatorname{tg}^2\vartheta}$$

und der Gleichung

$$\cos\vartheta = \frac{\cos\varrho}{\cos\delta}$$

folgt für die Gleichung der Asterismen ausgedrückt durch r und φ:

$$r = \frac{2\,s\cos\varrho\sqrt{\sin^2\varphi - \cos^2\varrho}}{2\cos^2\varrho - \sin^2\varphi}.$$

Um auf den in den Fig. 10 und 11 gezeichneten Diagrammen aus jeder Kurve des kontinuierlichen Spektrums, gebeugt an einer Netzebene, durch bloße Angabe von δ, $(h_1h_2h_3)$ und a das zugehörige λ ermitteln zu können, gelte

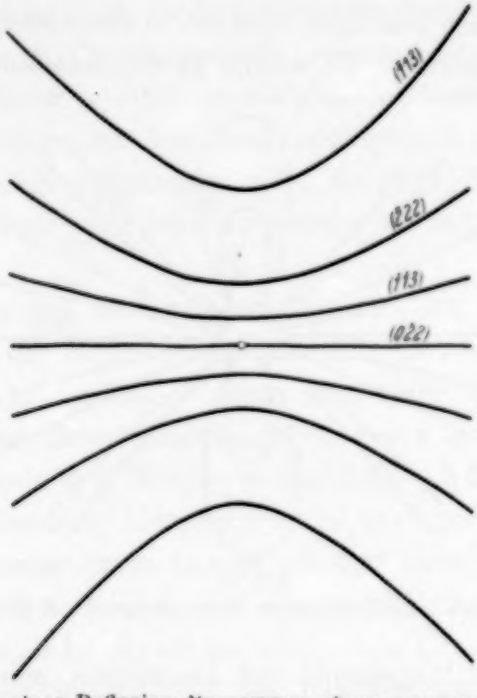


Fig. 11 Schema eines Reflexionsdiagrammes eines gezogenen Kupferdrahtes.

die Überlegung, daß aus der Braggschen Gleichung und aus der quadratischen Form des Gitters $\cos\delta$ durch λ und $(h_1h_2h_3)$ ausgedrückt werden kann, wenn man nur die Faserachse, die reflektierende Netzebene und das Kristallsystem kennt. Für das kubische Kristallsystem und eine senkrecht auf dem Röntgenstrahl stehende Faserachse drückt sich die Beziehung zwischen λ und δ bei bekanntem $(h_1h_2h_3)$ durch die folgende Gleichung aus:

$$\cos\delta = \frac{\cos\varrho}{\cos\vartheta} = \frac{2\,a\,\Sigma\,u\,h}{\sqrt{\Sigma\,h^2}\sqrt{\Sigma\,u^2}\sqrt{4\,a^2 - \lambda^2\,\Sigma\,h^2}}.$$

Aus dieser Gleichung folgt für λ explizit ausgedrückt:

$$\lambda = \frac{2\,a}{\cos\delta\cdot\Sigma\,h^2}\cdot\sqrt{\frac{\cos^2\delta\cdot\Sigma\,h^2\,\Sigma\,u^2 - (\Sigma\,u\,h)^2}{\Sigma\,u^2}}.$$

Aus diesen Überlegungen und aus Fig. 11 ist ersichtlich, daß für die charakteristische K_α-Strahlung des Eisens bei Untersuchung eines gezogenen Kupferdrahtes mit der [111]-Achse als Faserachse senkrecht zum Röntgenstrahl in der Reflexionsmethode acht Punkte entstehen, von denen die vier inneren durch Beugung an der Netzebene (222), die vier äußeren durch Beugung an der Ebene (113) entstehen.

Da bei Anwendung der Lauemethode einerseits die Röntgenstrahlung den zu untersuchenden Gegenstand unbedingt durchdringen muß und bei diesem Vorgang eine starke Schwächung erfährt, andererseits aber die photographische Schicht der Röntgenfilme für langwellige Röntgenstrahlen wesentlich empfindlicher ist als für kurzwellige, so zeigt sich die angenehme Erscheinung, daß die Belichtungszeit von Faserdiagrammen mit charakteristischer Eisenstrahlung, die einem mit 20 kV_{max} betriebenen Röntgenrohr in Halbwellenschaltung entstammt, nur durchschnittlich 100 bis 150 mA-Minuten beträgt, während eine Laueaufnahme mit Bremsstrahlung, die einem mit 35 kV_{max} in derselben Schaltung betriebenen Rohr mit Mo-Anode entstammt, 600 mA-Minuten benötigt. Die Expositionszeiten können also bei Verwendung der Reflexionsmethode gegenüber der Lauemethode auf ein Viertel bis ein Sechstel reduziert werden.

Um nun die Reflexionsmethode auch zur Unterscheidung von grobkristallinem Gefüge und von Richtungseffekten heranziehen zu können, schlägt Verfasser vor, an Stelle der in technischen Röntgenröhren wegen der verschiedenen Absorption im Lindemannfenster schwer zu erzeugenden Bremsstrahlung ein Anodenmaterial einzubauen, das sich etwa aus Mangan, Eisen und Kobalt zusammensetzt und durch welche mehrere Punkte von derselben Netzebene entstehen würden. Dies könnte u. a. praktisch durch eine rotierende Anode, in der die einzelnen Materialien sektorförmig angeordnet sind, erreicht werden. Liegen die meisten dieser einander entsprechenden Punkte auf sich schließenden Kurven, die ungefähr das Aussehen der in Fig. 11 wiedergegebenen haben, dann ist der Beweis erbracht, daß die Kristalle des Materials eine Gleitung erfahren haben. Durch Verwendung von Kobaltstrahlung würde auch infolge der größeren Wellenlänge der K_α-Strahlung von Kobalt als der K-Absorptionskante des Eisens bei Eisenuntersuchungen dieses noch nicht zu stark zur Eigenstrahlung angeregt werden. Für andere Wellenlängen wäre immer eine Zusammensetzung des Anodenmaterials aus mehreren, im periodischen System der Elemente aufeinanderfolgenden Elementen für diese Untersuchung angezeigt. Selbstverständlich könnten nicht alle Punkte auf entsprechenden Kurven zu liegen kommen und müßten einige übrigbleiben,

da für manche Netzebenen nach den oben ausgeführten Rechnungen die kurzwelligste Strahlung noch einen Interferenzpunkt ergibt, während die zugehörigen, durch die langwelligere Strahlung erzeugten bereits fehlen.

Der Nachweis von Gitterstörungen. Hat ein zur Untersuchung gelangendes Material keine Faserachsen, haben also die Kristalle eine vollkommen regellose Orientierung, so können dennoch die die Kristalle aufbauenden Atomgitter gestört sein. Die Störung kann, wie schon Dehlinger[1]) und van Arkel[2]) zeigen konnten, durch Verbreiterung der K_α-Dublette nachgewiesen werden. Mit der oben beschriebenen, vom Verfasser gebauten Aufnahmevorrichtung ist es nun ohne weiteres möglich, solche Untersuchungen auch an technischen Werkstücken auszuführen und so ein Material abzutasten, um festzustellen, wo sich die größte Anhäufung der Gitterstörungen befindet, zumal die Expositionszeiten bei diesen Aufnahmen verhältnismäßig kurz sind. Es ist bei Ausführung solcher Untersuchungen nur Sorge zu tragen, daß der Abstand Material—Film stets gleichbleibt, widrigenfalls die Ringbreite als Funktion des Ringdurchmessers auf einen einheitlichen Durchmesser umgerechnet werden müßte. Mit dieser Methode gelang es z. B., an großen Stahlstücken durch bloßes Abätzen des Zunders Untersuchungen auszuführen, und zeigte es sich, daß bei einem Abstand Material—Film von 4 cm die Linie (022) des Eisens bei einem geglühten und abgeschreckten Material die Dicke von 0,16 cm, bei einem geglühten und vorsichtiger abgekühlten hingegen die Dicke von 0,12 cm hatte, während das die Ringdicke 0,16 cm liefernde Material nach nochmaligem Glühen und sorgfältiger Abkühlung die Arkelaufspaltung aufwies, also ein völlig ungestörtes Gitter besaß. Auch an Eisenbahnschienen aus Spezialstahl bewährte sich diese Methode. Durch Abtasten der Schiene an den in der Fig. 12 wiedergegebenen Stellen zeigten sich die in der Figur angegebenen Ringdicken in Zentimeter. Es zeigte sich in der Schienenfußmitte die größte Verbreiterung des Ringes, also auch die größte Gitterstörung. Diese Erscheinung stimmt auch mit den aus der Praxis gewonnenen Erfahrungen über die am meisten gefährdeten Stellen vollkommen überein. Da erfahrungsgemäß die Gitterstörungen bei diesen Schienen im Laufe der Zeit sich auszugleichen trachten, wurde eine ältere Schiene in der

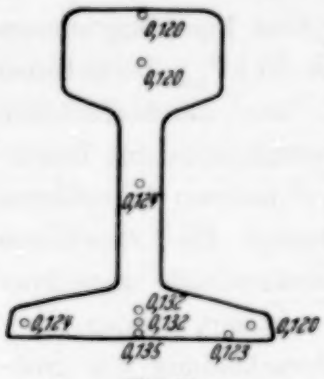


Fig. 12.

[1]) U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927.
[2]) A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925.

Schienenfußmitte untersucht und zeigte auch nur mehr eine Ringdicke von 0,126 cm gegenüber einer solchen von 0,135 cm bei neuen Schienen. Durch diese Untersuchungen scheint genugsam bewiesen, daß diese Anordnung auch geeignet ist, Gitterstörungen in polykristallinen Materialien nachzuweisen, und daß wohl die Arkelaufspaltung immer ein Maß für völlige Spannungsfreiheit gibt, daß aber auch die Ringdicke, allerdings bei genauer Einhaltung ganz gleicher photographischer und aufnahmetechnischer Bedingungen, ein Maß für die Gitterstörungen geben kann. Mit Hilfe dieser Methode ist es also auch möglich, Untersuchungen über den Spannungszustand eines Materials während der Untersuchungen in Festigkeitsmaschinen anzustellen.

Für Untersuchungen dieser Art kommt naturgemäß überhaupt nur die Reflexionsmethode in Betracht, da nur bei Beobachtungen von Reflexionen höherer Ordnung die Aufspaltung oder Verbreiterung des K_α-Dubletts meßbare Werte erreicht. Aus den oben beschriebenen Ergebnissen geht hervor, daß fast alle Arten von technischen Feinstrukturuntersuchungen an polykristallinen Substanzen mit Hilfe der Reflexionsmethode ausgeführt werden können. In besonderen Fällen hingegen, speziell in solchen Fällen, in denen es sich darum handelt, Richtungseffekte von grobkristallinem Gefüge ohne Zuhilfenahme einer metallographischen Methode unterscheiden zu können, und wenn für die Reflexionsmethode keine Röntgenröhre mit mehreren Anodenmaterialien zur Verfügung steht, sowie in Fällen, in denen die Bremsstrahlung die Auffindung einer Faserachse wesentlich erleichtert, wird man, wenn es der Zustand des zu untersuchenden Materials gestattet, sich der Lauemethode bedienen.

Der auch heute noch häufig in der einschlägigen Literatur[1]) vertretenen Meinung, daß bei Anlegung genügend hoher Spannungen an die Röntgenröhre, also bei Verwendung extrem harter Strahlung, auch dickere technische Werkstücke nach der Lauemethode untersucht werden können, muß entgegengehalten werden, daß abgesehen von der starken Verschleierung des Films durch Streustrahlung die Verwendung dicker Präparate infolge unverhältnismäßiger radialer Verbreiterung der Interferenzfiguren unmöglich ist. Hat ein Präparat die Dicke „d" und hätte eine Interferenzfigur bei der Präparatdicke $d = 0$ die Breite B, so ist die radiale Breite der Interferenzfigur

$$B_1 = B + d \operatorname{tg} 2\,\vartheta.$$

Aus dieser Formel ist zu ersehen, daß schon bei einer Dicke des Materials von $d = 0{,}1$ cm und bei einem Glanzwinkel von $\vartheta = 22^0\,30'$ die Zunahme

[1]) A. Herr, ZS. „Die Schmelzschweißung" 7, 11, 1928.

der radialen Dicke der Interferenzfigur 0,1 cm beträgt. Es ist also, wie aus obiger Überlegung hervorgeht, wesentlich zweckmäßiger, Lauediagramme an dünnen Präparaten mit langwelliger Strahlung auszuführen und sich in Fällen, in denen die Herstellung dünner Präparate unmöglich ist, der Reflexionsmethode zu bedienen

Die Verwendung einer großen Präparatdicke würde außer den oben angeführten Nachteilen auch noch zu einer weitgehenden Monochromatisierung der Röntgenstrahlen führen, was zur Folge hätte, daß nur mehr die Grenzwellenlänge das Material in ausreichender Stärke durchdringen könnte und das Diagramm erst wieder das Aussehen eines mit charakteristischer Strahlung aufgenommenen Präparats bekäme. Da bei der Beugung von extrem kurzwelliger Röntgenstrahlung die niedrigen Ordnungen schon alle in den Primärpunkt fallen würden, könnten nur die hohen Ordnungen zur Zeichnung der Interferenzfigur herangezogen werden, wodurch wieder die Expositionszeiten extrem hohe Werte erreichen würden.

Sämtliche in obiger Arbeit angeführte Messungen und Untersuchungen wurden vom Verfasser in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien, deren Leiter er ist, ausgeführt. Herrn Assistenten Dr. Franz Lihl sei auch an dieser Stelle für seine wertvolle Mithilfe bei der Ausführung der Versuche, Messungen und Zeichnungen herzlichst gedankt.

Eine Methode zur Untersuchung der Aberrationen von photographischen Objektiven.

Von **W. Linnik** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1931.)

Es wird eine Anordnung beschrieben, die die Kurven der sphärischen Aberration wiedergibt und aus einem Kollimator und zwei Spalten besteht, von denen der erste sich vor dem zu untersuchenden Objektiv befindet, und der zweite die Fokalebene schief durchkreuzt.

Die hier beschriebene Anordnung gibt die Möglichkeit, die Diagramme der sphärischen Längenabweichung für Strahlen verschiedener Wellenlängen zu erhalten und ebenso unmittelbar zu beobachten und zu photographieren.

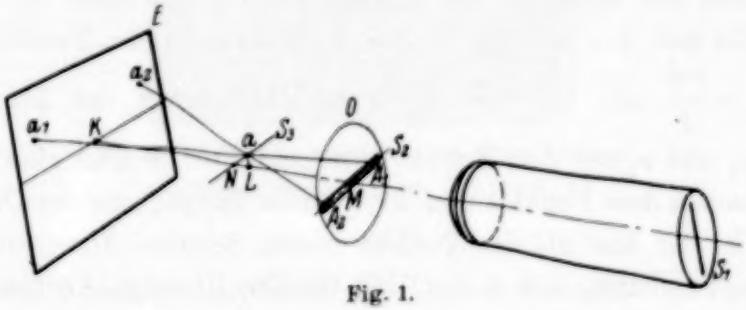


Fig. 1.

Das zu untersuchende Objektiv O (siehe Fig. 1) wird vor dem Kollimator mit einem vertikalen Spalt S_1 aufgestellt. Der Spalt S_1 muß folgenden Bedingungen entsprechen: die Länge des Spaltbildes, das von dem Objektiv O gezeichnet ist, muß größer als die sphärische Längenabweichung und die Breite des Bildes darf nicht größer als das Auflösungsvermögen des Objektivs sein.

Unmittelbar vor dem Objektiv wird ein horizontaler Spalt S_2, dessen Breite ungefähr 0,5 mm ist, aufgestellt. Im Brennpunkt des Objektivs O befindet sich ein dritter geneigter Spalt S_3, der in der Vertikalebene, die die Objektivachse und den Spalt S_1 enthält, liegt und einen Winkel von ungefähr 45^0 mit der Objektivachse bildet. Die Breite des Spaltes S_3 muß

viel kleiner sein als der Durchmesser des kleinsten Zerstreuungskreises des Objektivs.

In einiger Entfernung hinter dem Spalt S_3 wird ein Schirm E senkrecht zur optischen Achse des Systems angeordnet.

Betrachten wir die Form der Figur auf dem Schirm E, welche mittels der aus dem Spalt S_3 austretenden monochromatischen Strahlenbündel gebildet ist, wenn das Objektiv O eine merkliche sphärische Abweichung hat. Jede Zone des Objektivs gibt in diesem Falle ihr eigenes Bild des Spaltes S_1, das sich in bestimmter Entfernung von dem Objektiv befindet und den Spalt S_3 in einem bestimmten Punkt, dessen Entfernung von der Achse mit dem Ort des Spaltbildes verbunden ist, durchkreuzt. Aus allen Strahlen der Zone wählt der Spalt S_2 zwei Strahlenbündel aus, die durch den Spalt S_3 in dem Punkt, wo S_3 das Spaltbild durchkreuzt, hindurchgehen und zwei helle Flecke auf dem Schirm E bilden. Es gehen z. B. zwei Strahlen aus den Punkten A_1und A_2 des Spaltes S_2 durch den Punkt a des Spaltes S_3 und bilden zwei helle Flecke auf dem Schirm E.

Es bilde der Punkt P, in dem die Achse den Schirm E durchkreuzt, den Anfangspunkt der Koordinaten in der Schirmebene. Die X-Achse liege parallel dem Spalt S_2, die Y-Achse parallel dem Spalt S_1. In diesem Falle ergibt sich aus der Fig. 1, daß die Abszisse x des Punktes a_2 gleich $\frac{r}{ML} KL = \frac{rd}{f}$ ist, wo $r = \frac{A_1 A_2}{2}$ der Halbmesser der Zone, die die Flecken a_1 und a_2 auf dem Schirm bildet, ist; $f = ML$ ist gleich dem Abstand zwischen dem Punkt a und der zweiten Hauptebene des Objektivs O; $\alpha = KL$ ist der Abstand des Punktes a vom Schirm. Die Ordinate y des Punktes a_2 ist gleich $aL\,(f + d)/f$. Die Größe aL ist dem Abstand zwischen dem Brennpunkt der Zone A_1A_2 und dem Schnittpunkt N des Spaltes S_3 mit der Objektivachse proportional, d. h. der sphärischen Abweichung Δ der Zone A_1A_2, falls die Abweichung von dem Punkt N ab gezählt wird: $aL = k\Delta$, wo k der Proportionalitätsfaktor ist.

Da die Größe der sphärischen Abweichung des Objektivs O im Vergleich zu seiner Brennweite klein ist, kann man f gleich der Brennweite F des Objektivs O setzen. Demgemäß erhält man für die Koordinaten des Punktes a_2 die Ausdrücke

$$x = \frac{rd}{F}; \quad y = k(f + d)\,\Delta,$$

d. h. die Koordinaten x und y sind dem Halbmesser der Zone des Objektivs und der sphärischen Längsaberration proportional. Mit anderen Worten

geben die Orte der Punkte a_2 die Form einer Kurve, die die Abhängigkeit der sphärischen Abweichung vom Halbmesser der Zone des Objektivs ausdrückt.

Wenn der Spalt S_1 durch monochromatische Strahlen verschiedener Wellenlänge beleuchtet wird, so erscheinen auf dem Schirm E gebogene Streifen, welche die Kurven der sphärischen Abweichung für verschiedene Farben darstellen; aus ihrer Anordnung kann man die chromatische Abweichung bestimmen.

Wenn man anstatt des Schirmes E eine photographische Platte benutzt, so wird sich darauf die Form der Kurve abbilden (Fig. 2). Aus Fig. 2 ist zu ersehen, daß die Kurven ziemlich breiten Streifen entsprechen. Diese Breite kann man durch Verengung der Spalte verkleinern, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze, bei Überschreitung derselben werden die Streifen wegen Auftretens der Beugung wieder breiter. Außerdem sind

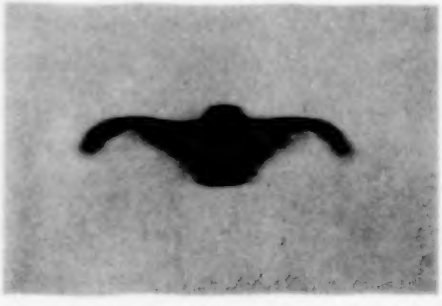


Fig. 2. Sphärische Aberration für blaue Strahlen.
Objektiv $F = 135$ mm, rel. Öffnung 1 : 3,5

die Teile des Streifens, die durch die Zentralzonen gebildet sind, breiter als die anderen, und im Mittelpunkt der Figur bildet sich ein durch die Zentralzone des Objektivs erzeugter senkrechter Streifen, dessen Strahlen durch alle Punkte des Spaltes S_3 durchgegangen sind. Das geschieht, weil der Platz des Brennpunktes der Zone, je näher er zum Mittelpunkt des Objektivs rückt, immer weniger bestimmt wird und folglich wird die sphärische Abweichung weniger genau festgestellt, wie es in allen Fällen der Messung der sphärischen Abweichung geschieht.

Bei der Abbildung der Kurven auf dem Schirm E, anstatt dessen eine matte Glasplatte gebraucht werden kann, geht viel Licht verloren. Darum ist es vorteilhaft, statt des Schirmes eine Linse mit einer Brennweite gleich $KL/2$ zu benutzen; wenn wir die Augenpupille in dem Bildpunkt des Spaltes S_3 anbringen, bekommen wir dieselbe Figur zu sehen, mit dem

Vorteil, daß alle durch den Spalt S_3 durchgegangenen Strahlen in unser Auge fallen. Die auf diese Weise sichtbaren Kurven kann man auf Millimeterpapier aufzeichnen mittels einer einfachen Zeichenvorrichtung, die derjenigen für mikroskopische Zwecke ähnlich ist.

Der Maßstab wird bestimmt, indem man die Kurven bei zwei bestimmten Lagen des Spaltes S_3 auf Papier aufzeichnet.

Bei der Anwendung eines Autokollimationsverfahrens kann man eine Steigerung der Genauigkeit erreichen. Die beschriebene Methode ist auch auf die Untersuchung der Objektive in schiefen Bündeln anwendbar.

Aus den vorläufigen Messungen der gezeichneten Kurven folgt, daß die Genauigkeit der Kurve für ein gutes photographisches Objektiv mit der Brennweite von 210 mm und der relativen Öffnung 1 : 4,5 ungefähr 10% der gesamten sphärischen Aberration ist.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, 28. Mai 1931.

Halleffekt in flüssigen Metallen.

Von **J. Kikoin** und **Ibrahim Fakidow** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1931.)

In der vorliegenden Arbeit wird die Frage nach dem Vorhandensein des Halleffektes in flüssigen Metallen angegriffen. Eine Durchmusterung der in der Literatur angegebenen Untersuchungen zeigt, daß die Vermutung, die von verschiedenen Autoren ausgesprochen war, daß der Halleffekt in flüssigen Metallen überhaupt nicht existieren soll, sowohl theoretisch als auch experimentell ganz unbegründet ist. Die Frage wird experimentell an Hg und an K Na-Legierungen geprüft und es zeigt sich, daß bei den K Na-Legierungen der Effekt tatsächlich auftritt in der theoretisch erwarteten Größenordnung und mit normalem Vorzeichen (—). Beim Hg ist der Effekt unmeßbar klein.

Der Halleffekt bildet im Grunde genommen die einfachste elektromagnetische Erscheinung — eine direkte Ablenkung der Träger des elektrischen Stromes im äußeren magnetischen Felde. Von diesem Standpunkt aus scheint es selbstverständlich, daß der Halleffekt in jedem Metall, wo der Strom durch Elektronen besorgt wird, beobachtet werden sollte. Dieser notwendigen Folgerung aus dem Biot-Savartschen Gesetz stand bisher die Behauptung entgegen, daß der Halleffekt in flüssigen Metallen in Wirklichkeit nicht vorhanden sei. Während z. B. L. L. Campbell[1]) (1923) schreibt, daß das Vorhandensein des Halleffektes in flüssigen Metallen noch nicht bewiesen worden ist, behauptet W. Gerlach[2]) (1927) sogar: „Geschmolzene Metalle ... zeigen offenbar weder galvanomagnetische noch thermomagnetische Effekte". Und Eldrige[3]) versuchte sogar vergebens, eine Theorie zu erfinden, die die Unmöglichkeit des Halleffektes in flüssigen Metallen legalisieren sollte. Andererseits schien uns diese Frage von größter Bedeutung zu sein für die ganze Elektronentheorie der Metalle, die von vornherein eigentlich besonders gut für flüssige, also isotrope Metalle stimmen sollte. Deshalb beschlossen wir, dies Problem von neuem anzugreifen.

Zunächst war es von großer Wichtigkeit, festzustellen, weshalb die zahlreichen Physiker, die bisher den Halleffekt in flüssigen Metallen studiert hatten, zu negativen oder wenigstens unsicheren Schlüssen gelangt sind. Durchmustert man nun die vorhandene Literatur, so sieht man zunächst,

---

[1]) L. L. Campbell, Galvanomagnetic and thermomagnetic effects 1923, S. 101.

[2]) W. Gerlach, Handb. d. Phys. XIII, 259.

[3]) Phys. Rev. **21**, 131, 1923.

daß bisher nur folgende flüssige Metalle studiert worden sind: Quecksilber, Wismut und Amalgame von Bi. Von allen diesen Arbeiten sind experimentell besonders zuverlässig (wie W. Gerlach ausdrücklich betont) die von Rausch von Traubenberg an Wismut, und die von Fenninger und von Nielsen an Quecksilber. Dazu muß hier folgendes bemerkt werden. Fenninger hat auch festes Hg studiert und er konnte ausdrücklich zeigen, daß der Halleffekt in festem Hg noch wenigstens zehnmal kleiner ist, als der kleinste bisher beobachtete Halleffekt und daß er mit einer auch äußerst empfindlichen Apparatur überhaupt nicht beobachtet werden kann. Wir haben es also im festen Hg mit einer ganz besonderen Ausnahme zu tun: der Halleffekt ist hier praktisch Null. Es liegen keine Gründe vor, zu erwarten, daß beim Schmelzen des Hg diese Anomalie verschwinden soll. Da aber die Meßgenauigkeit an flüssigen Metallen wegen sekundärer Effekte meistens niedriger ist als an festen, ist das Problem von Anbeginn als hoffnungslos zu betrachten, und es darf keine Verwunderung erwecken, wenn weder Fenninger selbst, noch Nielsen irgend einen Halleffekt im Hg finden konnten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß er zufällig im flüssigen und im festen Hg besonders klein ist. Was das Bi betrifft, so kann die Arbeit von Rausch von Traubenberg Bedenken hervorrufen. Wir wissen nämlich, daß der Halleffekt im festen Bi (bei Zimmertemperatur) etwa 10000mal größer ist als bei den meisten Metallen. Andererseits wissen wir, daß das Bi beim Schmelzpunkt seine anomal starken magnetischen Eigenschaften verliert, daß es eigentlich zu einem beinahe normalen Metall wird. Bezieht sich nun diese Rückkehr zur Normalität auch auf galvanomagnetische Eigenschaften, so darf man natürlich erwarten, daß der Halleffekt des Bi beim Schmelzen etwa um drei bis vier Zehnerpotenzen (!) fällt. Nun war die experimentelle Anordnung von Rausch von Traubenberg eben nur so empfindlich, um diesen Absturz um drei bis vier Zehnerpotenzen als einen jähen Abfall zu Null aufzufassen. Den flüssigen Zustand selbst hat Rausch von Traubenberg überhaupt nicht untersucht. Auf diese Weise kann man behaupten, daß die bisher vorhandenen Daten gar nicht genügen, um die Möglichkeit des Halleffektes in flüssigen Metallen allgemein zu bezweifeln.

Andererseits schien es uns notwendig zu sein, den Halleffekt bei denjenigen Metallen zu suchen, die erstens magnetisch mit der Paulischen Theorie ungefähr im Einklang stehen und zweitens beim Schmelzpunkt diese magnetischen Eigenschaften sehr wenig ändern. Besonders geeignet schienen uns die Alkalien zu sein, da es bei ihnen gerade zu erwarten war, daß sie im flüssigen (also isotropen) Zustand besonders gut der Sommer-

feldschen Theorie folgen müssen[1]). Deshalb beschlossen wir, andere flüssige Metalle als Hg und Bi zu studieren, und zwar hauptsächlich K und Na. Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf die flüssige Legierung KNa[2]). Zum Vergleich sind auch Messungen an Hg angestellt worden.

Versuchsanordnung. Die Apparatur zur Erforschung des Halleffekts in flüssigen Metallen muß den folgenden Bedingungen Genüge leisten:

1. Das flüssige Metall muß in Form einer möglichst dünnen Schicht in ein nichtleitendes Gefäß fest eingeschlossen sein.

2. Die vier Elektroden (zwei für den primären Strom und zwei für den Hallstrom) müssen aus demselben flüssigen Metall bestehen, damit sich keine Lötstelle im Magnetfeld befindet.

Die Bedingung (1) möglichst kleiner Dicken der Metallschicht wird folgendermaßen begründet. Der Halleffekt E ist, wie bekannt, mit der Stromstärke i (in absoluten elektromagnetischen Einheiten), dem Magnetfeld H (in Gauß), der Dicke der Platte d (in Zentimeter) durch die Beziehung

$$E = R\frac{iH}{d}\cdot 10^{-8}\,\text{Volt}$$

verknüpft, wo R die Hallkonstante bezeichnet. Um also den Effekt möglichst groß zu machen, muß man die Dicke der Metallschicht so weit wie möglich herabsetzen. Die Bedingung (2) soll verhindern, daß durch das Einschalten des Magnetfeldes thermoelektrische Nebeneffekte hervorgerufen werden, die den wirklichen Halleffekt verdecken können.

Die von uns benutzte Apparatur bestand aus folgendem[3]):

Die Metallschicht befand sich in einem sehr sorgfältig optisch geschliffenem flachen Glasgefäß P (Fig. 1 und 2) mit eingeschliffenen Glaskapillaren a, b, c, d, die ebenfalls mit demselben Metall gefüllt waren, und die als Elektroden dienen sollten. Diese Kapillaren hatten außerhalb des Magnetfeldes eingeschmolzene Platindrähtchen A, B, C, D, die weiter mit Zuleitungsdrähten verbunden waren. Das Glaskästchen mit der flüssigen

---

[1]) Wir möchten an dieser Stelle Herrn Geheimrat A. Sommerfeld und Herrn Dr. R. Peierls für einige wertvolle Bemerkungen danken, mit denen das Problem beim Beginn der Arbeit im Sommer 1930 diskutiert wurde.

[2]) Während unsere Messungen schon in Gang waren, erschien eine kurze vorläufige Note von H. Zahn, der tatsächlich bei einer flüssigen KNa-Legierung den Halleffekt gefunden hatte. Nähere Angaben über die von Zahn angestellten Versuche sind bisher leider nicht veröffentlicht worden.

[3]) Wir möchten an dieser Stelle dem Oberglasbläser Herrn N. G. Michailow und dem Schleifer des Instituts Herrn J. E. Trifonow, deren sorgfältige und schöne Arbeit zum Erfolg unserer Versuche viel beigetragen hat, unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Hallplatte befand sich zwischen den 2,5 cm voneinander entfernten flachen Polschuhen eines großen Du Boisschen Elektromagneten (von Hartmann & Braun). Die Polschuhe hatten einen Durchmesser von 3 cm; die runde Metallschicht einen solchen von 2,8 cm. Der Apparat war mit einem Pumpenaggregat verbunden, das aus einer Vorvakuumpumpe und einer vierstufigen Quecksilberdampfstrahlpumpe (von Leybold Nachf.) bestand, andererseits war an ihm ein Glasgefäßsystem G angebracht, in dem die K Na-Legierung zunächst gereinigt und destilliert werden konnte. Die reine Legierung wurde mit Stickstoff unter Atmosphärendruck in das evakuierte Versuchsgefäß eingepreßt. Die Hauptschwierigkeit bestand eben im Prozeß des Füllens der Apparatur. Die sehr große Oberflächenspannung, die für flüssige Metalle besonders

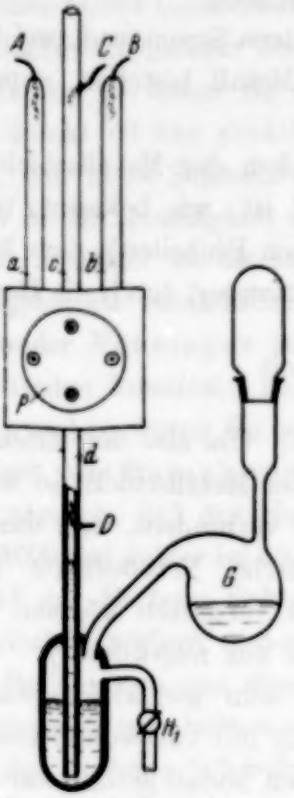


Fig. 1.

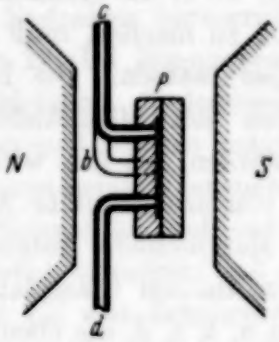


Fig. 2.

charakteristisch ist, brachte es oft mit sich, daß winzige Bläschen auftraten. Diese Bläschen waren äußerst gefährlich, wenn sie weiter in die Kapillare eindrangen und den flüssigen Draht unterbrachen; aber sie waren auch überaus schädlich, falls sie im Versuchsgefäß selbst stecken blieben. Das Vorhandensein der Blasen erlaubt nämlich der Metallschicht, wegen ponderomotorischer Kräfte des Magnetfeldes sich zu verschieben, was natürlich sekundäre Effekte hervorruft, weil dadurch die Äquipotentiallinien verschoben werden. Im Laufe des Experimentierens waren besondere Kunstgriffe augearbeitet, die es gestatteten, die Füllung ohne Auftreten von jeglichen sichtbaren Blasen durchzuführen. Die Hallpotentialdifferenz wurde mit einem empfindlichen Zernikeschen Galvanometer (Ze) von Kipp & Zonen

gemessen. Das Magnetfeld war mit Hilfe einer kleinen Spule bei verschiedenen Stärken des Erregungsstromes ausgemessen worden.

Fehlerquellen. Folgende Fehlerquellen stehen der genauen Messung des Halleffekts in flüssigen Metallen im Wege:

1. Das Vorhandensein einer primären Potentialdifferenz an den Hallelektroden, die durch eine kleine Asymmetrie des Apparats hervorgerufen wurde. Diese Potentialdifferenz wurde vor dem Einschalten des Magnetfeldes vollständig kompensiert, wobei diese Kompensation mehrfach im Laufe der Messungen kontrolliert wurde.

2. Eine thermoelektrische Potentialdifferenz, die wegen kleiner Temperaturschwankungen an der Berührungsstelle des Platins mit dem flüssigen Metall auftreten kann. Dieser sekundäre Effekt wurde auf die Weise vermieden, daß die äußeren Enden der Glaskapillare in einen Ölthermostaten eingeführt wurden. Der Effekt, der vorher ohne den Thermostaten immer auftrat, verschwand auf diese Weise gänzlich.

3. Das Auftreten von rein hydrodynamischen Wirbelströmungen, die in flüssigen Metallen durch die ponderomotorische Kraft des Magnetfeldes hervorgerufen werden. Williams[1]) hatte zuerst die Möglichkeit solcher Ströme betont. Er hatte auch das Problem für zylindrische Leiter durchgerechnet und experimentell nachgeprüft. Es ist nicht leicht, das Problem für unseren Fall, also für dünne Schichten zu berechnen und die daraus folgenden möglichen sekundären Effekte sogar nur abzuschätzen. Man kann aber behaupten, daß diese Effekte dem Quadrat der Intensität des Magnetfeldes proportional sind, während der Halleffekt linear mit der Feldstärke variiert. Man konnte andererseits selbstverständlich erwarten, daß die Wirbelströmungen desto kleiner sein werden, je größer die Viskosität des Metalls ist. Die Untersuchung einer Legierung NaK mit Überschuß von Na, die sich durch ihre sehr große Viskosität bei Zimmertemperatur besonders auszeichnete, zeigte aber, daß dieser Umstand keinen merklichen Einfluß auf die von uns beobachteten Effekte ausübt. Allerdings bei einer Legierung, die äußerst viskos war, sind Nebeneffekte beobachtet worden.

4. Die Verschiebung der Metallschicht und eine dadurch hervorgerufene Änderung der Stromverteilung in der Platte. Die Verschiebung wird desto kleiner, je weniger Lücken oder Blasen in der Metallschicht vorhanden sind. Wie zahlreiche vorläufige Versuche gezeigt haben, kann der Ver-

[1]) E. I. Williams, Phil. Mag. **50**, 1925. Auf diese Arbeit hat seinerzeit Herr Dr. P. Kapitza unsere Aufmerksamkeit gelenkt, dem wir an dieser Stelle danken möchten.

schiebungseffekt leicht von dem wirklichen Effekt dadurch unterschieden werden, daß er beim Umschalten des primären Stromes oder des Magnetfeldes sich anders verhält, als der Halleffekt. Dieser Umstand ist leicht verständlich, da die Verschiebungen der Metallschicht nach verschiedenen Seiten verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen genügen müssen. Deshalb kann dieser sekundäre Effekt wie auch andere analoge Effekte direkt durch das sogenannte Amerioscheverfahren von dem reellen Halleffekt unterschieden werden. Das von Amerio vorgeschlagene Verfahren[1]) besteht in folgendem. Nehmen wir an, daß wir außer dem Halleffekt E_R bei unserer Apparatur noch andere sekundäre Effekte haben, die zwar linear vom Magnetfeld und Primärstrom abhängen, aber die Eigenschaft haben, daß sie beim Umschalten des Feldes H und des Primärstromes i sich anders verhalten als der Halleffekt selbst. Es möge z. B. noch irgend ein Effekt E_F existieren, welcher vom Zeichen des Feldes allein abhängt (also bei der Richtungsänderung von i unverändert bleibt). Es möge z. B. noch irgend ein Effekt E_i existieren, dessen Zeichen ausschließlich vom Vorzeichen des Primärstromes i abhängt. Das Vorzeichen des Halleffekts selbst ist, wie bekannt, sowohl vom Vorzeichen des Feldes H als vom Vorzeichen von i abhängig.

Es mögen vier Richtungsschemata vorhanden sein.

Fall	Ausschlag	Richtung von H	Richtung von i
I	A	+	+
II	B	−	−
III	C	+	−
IV	D	−	+

Dann können wir schreiben:

$$A = E_R + E_F + E_i,$$
$$B = E_R - E_F - E_i,$$
$$C = -E_R + E_F - E_i,$$
$$D = -E_R - E_F + E_i,$$

$$E_F = \frac{A+C}{2} = -\frac{B+D}{2},$$
$$E_i = \frac{A+D}{2} = -\frac{B+C}{2},$$
$$E_R = \frac{A+B}{2} = -\frac{C+D}{2}.$$

Verwirklicht man also die Fälle I, II, III, IV, so können die Sekundäreffekte E_F und E_i ausgeschlossen werden. Allerdings waren E_F und E_i von der Größenordnung des Halleffekts selbst, in einigen Fällen noch größer.

[1]) A. Amerio, Cim. (5) **1**, 342, 1901.

Gang der Versuche. Nachdem die ganze Apparatur (Fig. 3) bis zu einem Vakuum von 10^{-5} mm Hg ausgepumpt war, wurde die Reinigung von Na und K begonnen, wobei die Legierung aus dem Gefäß G_1 ins Gefäß G_2 überdestilliert wurde. Darauf wurden die Hähne H_1 und H_3 geöffnet,

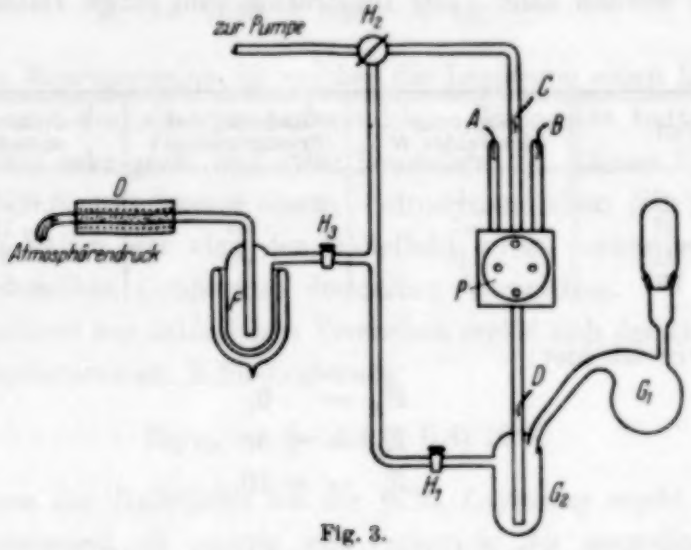


Fig. 3.

wobei P von oben her durch den Hahn H_2 evakuiert wurde, und ein äußerst langsamer Strom von Stickstoff über glühendes Kupfer O (zur Entfernung etwaiger Sauerstoffspuren) und darauf durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle F (zur Beseitigung von Wasserdampf) durch eine dünne Kapillare (0,05 mm Durchmesser) eingelassen. Das flüssige Metall füllte allmählich den Schichtraum und die Kapillaren. Darauf wurden die Messungen begonnen. Zunächst wurde der primäre Strom eingeschaltet und die ohne Magnetfeld auftretende Potentialdifferenz an den Hallelektroden so genau wie möglich kompensiert. Darauf wurde nachgeprüft, ob ohne Primärstrom nach dem Einschalten des Magnetfeldes allein irgendwelche stationäre Potentialdifferenzen auftreten; sie waren nicht zu bemerken. Dann wurde nach üblicher Weise der Halleffekt selbst gemessen (Schaltungsschema Fig. 4).

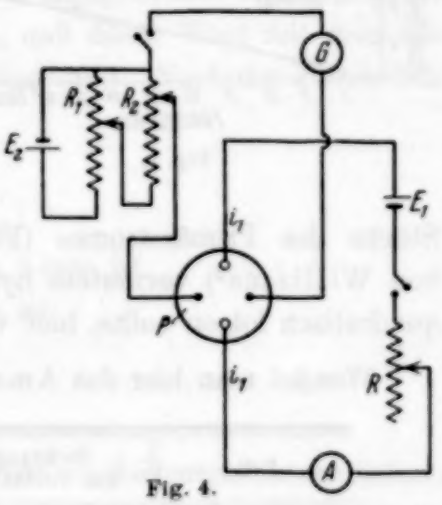


Fig. 4.

Versuchsergebnisse. Es wurde zunächst flüssiges, reines, im Vakuum destilliertes Hg untersucht. Bei einem Feld von 12000 bis 15000 Gauß

und beim primären Strom von 0,07 bis 0,5 Amp. wurde allerdings ein Ausschlag am Galvanometer beobachtet. Aber wendet man auf diese Ergebnisse das Amerioscbe Verfahren an[1]), so erhält man für den tatsächlichen Halleffekt einen Wert, der innerhalb der Meßgenauigkeit Null gleichgesetzt werden kann. Zur Illustration sind einige Daten für das Hg angegeben:

Fall	Richtung des Feldes H	Richtung des Primärstromes i	Galvanometerausschlag
I	+	+	+ 15
II	−	−	− 15
III	+	−	− 5
IV	−	+	+ 5

Nach Amerio ist hier:

$$E_R = 0,$$
$$E_F = +5,$$
$$E_i = +10.$$

Man kann mit Sicherheit aus unseren zahlreichen Messungen behaupten, daß der Hallkoeffizient R_{Hg} nicht größer ist als $2 \cdot 10^{-5}$ in vollständiger Übereinstimmung mit den Resultaten von Fenninger.

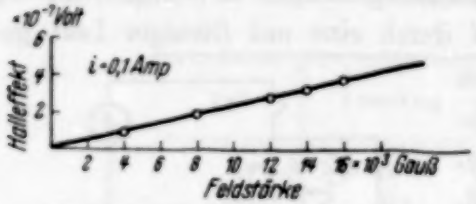


Fig. 5.

Darauf wurden Legierungen KNa von etwa atomarer Zusammensetzung untersucht. Die Ausschläge des Galvanometers waren genau proportional der Feldstärke und der Stärke des Primärstromes (Fig. 5). Dieser Umstand beweist, daß der von Williams[2]) vermutete hydrodynamische Effekt, der der Feldstärke quadratisch folgen sollte, hier wenigstens praktisch nicht vorhanden war.

Wendet man hier das Amerioscbe Verfahren an, so erhält man z. B.

Fall	Richtung des Feldes H	Richtung des Primärstromes i	Galvanometerausschlag
I	+	+	+ 90
II	−	−	− 65
III	+	−	− 33
IV	−	+	+ 10

[1]) l. c.
[2]) E. I. Williams, l. c.

also den Halleffekt

$$E_R = +12{,}5 \quad \text{oder} \quad +11{,}5;$$

die Sekundäreffekte

$$E_p = +28{,}5 \quad \text{oder} \quad +27{,}5,$$
$$E_i = +50 \quad \text{oder} \quad +49.$$

Bei einer Messungsreihe, in welcher die Legierung einen kleinen Überschuß an K und deshalb eine äußerst kleine Viskosität hatte, waren die Sekundäreffekte sehr groß, und zwar besonders R_i. Dieser Umstand läßt vermuten, daß E_i mit irgend einem hydrodynamischen Effekt verknüpft ist. In allen Fällen war aber der Halleffekt selbst vorhanden, und zwar immer von derselben Größe und demselben Vorzeichen.

Als Mittelwert aus zahlreichen Versuchen ergibt sich der Hallkoeffizient einer etwa äquiatomaren KNa-Legierung

$$R_{\mathrm{K\,Na}} = (-4{,}4 \pm 0{,}4)\, 10^{-3}.$$

Das Vorzeichen des Halleffekts bei der KNa-*Legierung ergibt sich aus der üblichen Zeichenregel als negativ und entspricht der normalen Ablenkung von negativ geladenen Elektronen.*

Diskussion der Resultate. Der aus unseren Messungen sich ergebende Hallkoeffizient der K Na - Legierung $R = (-4{,}4 \pm 0{,}4)\, 10^{-3}$ stimmt in vorzüglicher Weise mit dem von Zahn angegebenen Werte überein ($R = -4{,}2 \,.\, 10^{-3}$). Es ist bemerkenswert, daß dieser Wert mit dem aus der Theorie berechneten vollkommen übereinstimmt. Nach der klassischen wie auch nach der neuen Theorie ist

$$R_1 = \frac{3\pi}{8en},$$

wo n die Zahl der Leitungselektronen pro 1 ccm ist.

Nach der Sommerfeldschen Theorie ist

$$R_2 = \frac{1}{en}.$$

Nimmt man nun an, daß im KNa jedes Atom ein Leitungselektron liefert, so erhält man $R_1 = -4{,}2 \cdot .10^{-3}$ bzw. $R_2 = -4{,}95 \cdot 10^{-3}$. Wie bekannt, ist der Hallkoeffizient beim festen Na-Metall ebenfalls in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Theorie, sowohl dem Vorzeichen als auch der absoluten Größe nach. Die absoluten Werte von R_1 und R_2 unterscheiden sich so wenig voneinander, daß eine Auswahl zugunsten dieser oder jener Theorie praktisch unmöglich ist.

H. Zahn hatte in seiner Note die Vermutung ausgesprochen, daß die Abweichung vom klassischen Wert und Vorzeichen des Halleffekts, die bei zahlreichen Metallen beobachtet wird, als ein Struktureffekt aufgefaßt werden kann. Diese Vermutung wird durch das anomale Verhalten des flüssigen Hg vollständig widerlegt. Diese Tatsachen zeigen einerseits, daß die einfachsten Annahmen, die man meistens über den Bau der Metalle macht, im K, Na und in der KNa-Legierung ein beinahe ideales Modell finden. In diesen Metallen darf man wahrscheinlich von einem Elektronengas sprechen, das die Ionen umhüllt. Diese Metalle können wir als „normale" bezeichnen. Es ist interessant festzustellen, inwieweit die einfachste moderne Elektronentheorie für die normalen Metalle noch Gültigkeit hat. Wir hoffen in der nächsten Arbeit von der Einwirkung des Magnetfeldes auf die Leitfähigkeit flüssiger Metalle berichten zu können.

Wir möchten zuletzt die angenehme Pflicht erfüllen, dem Chef der Magnetischen Abteilung, Herrn Dr. J. Dorfman, unseren tiefen Dank für Anregung, sein ständiges Interesse und zahlreiche Ratschläge bei der Durchführung dieser Untersuchungen auszusprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Versuch einer einfachen Theorie der Röntgenspektren auf wellenmechanischer Grundlage.

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 14. Juli 1931.)

Es wird eine einfache angenäherte Theorie der Röntgenlinien auf wellenmechanischer Grundlage versucht. Zuletzt wird die Frage nach der magnetischen Zerlegung der Röntgenlinien aufgestellt.

Bekanntlich gehört die Theorie der Röntgenspektren zu einer Theorie der Atome mit mehreren Elektronen; die allgemeinen Züge einer Theorie der Röntgenlinien (ohne Feinstruktur genommen) sollen also ihrem Sinne nach mit der Theorie des Spektrums des neutralen Heliumatoms oder des einfach ionisierten Lithiumatoms[1]) formal ähnlich sein.

Es ist weiter bekannt die Annahme der früheren Bohrschen Theorie der Röntgenspektren, daß die Röntgenlinien von einem einfach ionisierten Atom ausgesandt werden, das Wort Ionisation bezieht sich aber hier auf die Entfernung eines inneren Elektrons aus dem Atomverbande.

Ich werde diese Voraussetzung auch für meine Erörterungen auf wellenmechanischer Grundlage beibehalten und nehme also an, daß das Atom, welches betrachtet wird, aus einem mit der Ladung $+Ze$ versehenen Kern besteht, der von $Z-1$ Elektronen der Ladung $-e$ und der Masse m_0 umkreist ist. Dann lautet die Schrödingersche ψ-Gleichung für ein solches Mehrkörperproblem, wenn von der Relativitätstheorie und dem Elektronenspin abgesehen wird,

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E + \sum_{i=1}^{Z-1}\frac{Ze^2}{r_i} - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{r_{ij}}\right)\psi = 0. \qquad (1)$$

Hier bedeutet Δ den Laplaceschen Operator, im $3(Z-1)$-dimensionalen Konfigurationenraum genommen, E die Totalenergie und

$$-\sum_{i=1}^{Z-1}\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{r_{ij}} \quad (i \neq j)$$

die potentielle Energie[2]) des Systems, h ist die Plancksche Konstante, während r_i den Abstand des einzelnen (i-ten) Elektrons vom Kern und r_{ij} den Abstand zwischen i-ten und j-ten Elektron bedeutet.

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499—518, 1926.

[2]) Abgesehen von der Konstante.

Wenn man die Summe $\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{r_{ij}}$ $(i \neq j)$ gegen andere Glieder vernachlässigt, so kann man die Eigenwerte der Gleichung (1) sofort mittels des Ansatzes[1])

$$\psi = \prod_{i=1}^{Z-1} \psi_i(x_i, y_i, z_i) \tag{2}$$

finden; man erhält

$$E = -RhZ^2 \sum_{i=1}^{Z-1} \frac{1}{n_i^2} \tag{3}$$

(R ist die Rydbergsche Konstante); dies Resultat steht aber keineswegs im Einklang mit den experimentellen Angaben über Röntgenlinien. Man muß also die Energie der Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander auf irgendwelche Weise in Rechnung ziehen.

Da r_{ij}, wie schon erwähnt wurde, den Abstand zwischen dem i-ten und dem j-ten Elektron bedeutet, so muß

$$r_{ij}^2 = r_i^2 + r_j^2 - 2 r_i r_j \cos\Theta$$

sein, wenn man mit Θ den Winkel zwischen r_i und r_j bezeichnet. Bezeichnet man mit $P_k(\cos\Theta)$ die Legendresche Kugelfunktion k-ter Ordnung von dem Argument $\cos\Theta$, dann ist auf Grund bekannter mathematischer Regeln[2])

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_i}\sum_{k=0}^{\infty}\left(\frac{r_j}{r_i}\right)^k P_k(\cos\Theta) \text{ für } r_j < r_i \tag{4}$$

und

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_i}\sum_{k=0}^{\infty}\left(\frac{r_i}{r_j}\right)^{k+1} P_k(\cos\Theta) \text{ für } r_j > r_i. \tag{5}$$

Ist $r_i > r_j$ und bricht man die Reihenentwicklung (4) mit dem ersten Gliede ab, so kann man statt der Gleichung (4) in sehr grober Annäherung

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_i} \quad (r_i > r_j) \tag{6}$$

schreiben. Wenn umgekehrt $r_j > r_i$ ist und man die Reihenentwicklung (5) mit dem ersten Gliede abbricht, so kann man statt der Gleichung (5) in sehr grober Annäherung

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_j} \quad (r_j > r_i) \tag{7}$$

---

[1]) x_i, y_i und z_i sind die Koordinaten des i-ten Elektrons.

[2]) Vgl. z. B. E. Madelung, Die math. Hilfsmittel des Physikers, 2. Aufl., 1925, S. 55.

schreiben. Da aber die folgenden Berechnungen ganz allgemeine sein sollen, unabhängig davon, ob $r_i > r_j$ oder $r_j > r_i$ ist, so wird es nützlich sein, wenn man weder von der Gleichung (6) noch von der Gleichung (7) Gebrauch macht, sondern statt dessen allgemein setzt

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{\sigma_{ij}}{r_j} + \frac{\sigma_{ji}}{r_i} \quad (i \neq j), \tag{8}$$

wo σ_{ij} bzw. σ_{ji} die Konstanten bedeuten, die so zu wählen sind, daß der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (8) die Größe $1/r_{ij}$ mit einer Genauigkeit darstellt, die überhaupt bei einer so groben Annäherung erreicht werden kann. (Wenn z. B. $r_i \gg r_j$ ist, so wird $\sigma_{ji} = 1$, $\sigma_{ij} = 0$; weiter kann man immer $\sigma_{ii} = 0$ setzen, da die Glieder mit $i = j$ in der Summe $\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{r_{ij}}$ nicht vorkommen usw.)

Auf Grund der Annäherungsgleichung (8) kann man jetzt zu einer groben Berechnung der Summe $\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{r_{ij}}$ übergehen. Es wird

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{r_{ij}} = \frac{e^2}{2}\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_j} + \frac{\sigma_{ji}}{r_i}\right). \tag{9}$$

Wegen der Identität (Austausch der Summenzeichen!)

$$\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{\sigma_{ij}}{r_j} = \sum_{j=1}^{Z-1}\sum_{i=1}^{Z-1}\frac{\sigma_{ij}}{r_j}$$

muß die erste (zweifache) Summe auf der rechten Seite der Gleichung (9) gleich der zweiten (zweifachen) Summe sein

$$\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{\sigma_{ij}}{r_j} = \sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{\sigma_{ji}}{r_i}$$

und so erhält man

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2\sum_{i=1}^{Z-1}\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{\sigma_{ji}}{r_i}. \tag{10}$$

Durch Anwendung der Gleichung (10) auf Gleichung (1) ergibt sich

$$\sum_{i=1}^{Z-1}\Delta_i\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[E + \sum_{i=1}^{Z-1}(Z-\sigma_i)\frac{e^2}{r_i}\right]\psi = 0, \tag{11}$$

wo der Kürze halber σ_i statt $\sum_{j=1}^{Z-1}\sigma_{ji}$ gesetzt ist, und wo Δ_i den Laplaceschen Operator mit Bezug auf die Koordinaten des i-ten Elektrons bedeutet.

Die vorige Gleichung läßt sich mittels des Ansatzes (2) für ψ sofort in $Z-1$ Gleichungen

$$\Delta_i \psi_i + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[E_i + (Z-\sigma_i)\frac{e^2}{r_i} - \lambda_i\right]\psi_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, Z-1) \tag{12}$$

zerlegen $\left(\sum_{i=1}^{Z-1} \lambda_i = 0\right)$. Da die Eigenwerte dieser Gleichungen

$$E_i = -Rh(Z-\sigma_i)^2 \frac{1}{n_i^2} + \lambda_i \quad (i = 1, 2, \ldots, Z-1) \tag{13}$$

sind, so erhält man für die Eigenwerte der Gleichung (11)

$$E = \sum_{i=1}^{Z-1} E_i = -Rh \sum_{i=1}^{Z-1} (Z-\sigma_i)^2 \frac{1}{n_i^2}. \tag{14}$$

Es entspricht hier E_i der dem i-ten Elektron zugehörigen Energie, während E die Gesamtenergie des ganzen Systems (d. h. aller Elektronen zusammen) bedeutet.

Nimmt man jetzt an, daß den Vorgängen des Atomsystems zwei Arten gleichzeitiger Schwingungen im $3(Z-1)$-dimensionalen Konfigurationenraum entsprechen, denen wieder die Energiewerte

E' (z. B. mit $n_1' = 1$, $n_2' = \cdots = n_8' = n_9' = 2$, $n_{10}' = \cdots = n_{27}' = 3, \ldots$)

und

E'' (z. B. mit $n_1'' = 1$, $n_2'' = \cdots = n_8'' = 2$, $n_9'' = 1$, $n_{10}'' = \cdots = n_{27}'' = 3, \ldots$)

entsprechen, so sendet das System den Differenzton (Röntgenlicht) von der Frequenz

$$\nu = \frac{E' - E''}{h} = R(Z-\sigma_9)^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) \tag{15}$$

aus. Dies ist — formal genommen — die bekannte Moseleysche angenäherte Darstellung für die K_α-Linie[1]).

Nehmen wir danach an, daß den Vorgängen des Systems zwei weitere gleichzeitige Schwingungen im $3(Z-1)$-dimensionalen Konfigurationenraum entsprechen, denen wieder die Eigenwerte

E' (z. B. mit $n_1' = n_2' = 1$, $n_3' = \cdots = n_9' = 2$, $n_{10}' = \cdots = n_{26}' = n_{27}' = 3, \ldots$)

und

E'' (z. B. mit $n_1'' = n_2'' = 1$, $n_3'' = \cdots = n_9'' = 2$, $n_{10}'' = \cdots = n_{29}'' = 3$, $n_{27}'' = 2, \ldots$)

[1]) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. (6) **26**, 1024—1034, 1913; **27**, 703—713, 1914.

entsprechen, so wird vom System der Differenzton (Röntgenlicht) von der Frequenz

$$\nu = \frac{E' - E''}{h} = R\,(Z - \sigma_{27})^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) \tag{16}$$

ausgesandt, welche Gleichung formal mit der bekannten Moseleyschen angenäherten Darstellung für die L_α-Linie[1]) übereinstimmt.

Unbefriedigend ist bei den obigen Ableitungen zuerst die Tatsache, daß man die Werte von σ_i nicht quantitativ bestimmen kann, um sie mit den experimentell bekannten Angaben zu vergleichen. Besonders aber die Tatsache, daß es mir zurzeit noch nicht gelang, zu zeigen, daß die verschiedenen Summen (Abschirmungskonstanten!)

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{Z-1} \sigma_{j\,i},$$

die bei der Ableitung einer bestimmten Röntgenlinie desselben Elements vorkommen können, wenigstens angenähert einen und denselben Wert haben, wie das die beiden Gesetze von Moseley für die K_α- und L_α Linie verlangen.

Dazu kommt aber noch eine viel bedeutendere Schwierigkeit. In der Theorie der Feinstruktur der Röntgenlinien nehmen nämlich die sogenannten irregulären Dubletts eine für die vorliegenden Betrachtungen bemerkenswerte Stellung ein, da sie bekanntlich durch den verschiedenen Wert der Abschirmungskonstante σ_i nicht äquivalenter Elektronen erklärt werden[2]). Aus den Gleichungen (13) ersieht man sofort, daß man die bekannte Sommerfeld-Wentzelsche Formel

$$\sqrt{\frac{-E_i}{Rh}} - \sqrt{\frac{-E_k}{Rh}} = \frac{\sigma_k - \sigma_i}{n_i} \quad (n_i = n_k)$$

für das Hertzsche Gesetz erhält, wenn man alle Separationsparameter λ_i $(i = 1, 2, \ldots, Z-1)$ wegen Vertauschbarkeit der Elektronen gleich Null setzt.

---

[1]) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. (6) **26**, 1024—1034, 1913; **27**, 703—713, 1914. Eine ausführliche Darstellung über die Arbeiten von Moseley findet man auch in dem Buche: O. D. Chwolson, Die Physik 1914—1926, S. 208—213, 1927.

[2]) A. Sommerfeld u. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **7**, 86—92, 1921; A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., 1924, S. 456. Vgl. dazu die Wentzelsche allgemeine Systematik der Röntgenniveaus in ZS. f. Phys. **6**, 84—99, 1921 oder in A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., 1924, S. 308.

Äquivalente Elektronen[1]) sollen sich also auch in bezug auf die Abschirmungskonstante σ_i äquivalent verhalten. Dies scheint ein Hinweis darauf zu sein, daß die Gesamtheit der Elektronen um den Atomkern als eine Art Elektronenatmosphäre aufzufassen wäre[2]), in der die „Schalen" von äquivalenten Elektronen wahrscheinlich irgendwie ausgezeichnet sind.

Gerade damit entsteht aber die oben erwähnte Schwierigkeit, welche die Moseleysche Darstellung trifft. Wenn den „Schalen" nichtäquivalenter Elektronen verschiedene Werte von σ_i zugehören sollen, so bleibt es unerklärt, wie dann in die Moseleysche Formel ein einziger Wert σ_i eingehen kann, weil das Elektron bei der Aussendung einer bestimmten Frequenz ν verschiedenen „Schalen" (im Bohrschen Sinne vor und nach dem Sprunge!) zugehörig sein soll.

Gemäß meiner Ableitung geht das Auftreten einer und derselben Abschirmungskonstante σ_i in die Endgleichung, welche mit der Moseleyschen identisch sein sollte, rein formal ein; man könnte indessen auch anders verfahren und die Formel

$$\nu = R\left[\frac{(Z-\sigma_k'')^2}{n_k''^2} - \frac{(Z-\sigma_k')^2}{n_k'^2}\right],$$

welche M. Siegbahn[3]) und M. und L. de Broglie[4]) angeben, erhalten.

Solange aber keine quantitative Bestimmung der Abschirmungszahlen gelingt, kann die vorliegende Abhandlung nur als ein Versuch unter allergrößter Reserve genommen werden.

Die Gleichung (11) kann man auch dann mittels des Ansatzes (2) in $Z-1$ Gleichungen zerlegen, wenn man statt des Ausdruckes $-\sum_{i=1}^{Z-1}(Z-\sigma_i)\frac{e^2}{r_i}$ für die potentielle Energie des Systems auch den Ausdruck[5])

$$-\sum_{i=1}^{Z-1}(Z-\sigma_i)\frac{e^2}{r_i} - \frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\sum_{i=1}^{Z-1}\frac{a_i}{r_i^3}$$

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765—783, 1925.

[2]) Eine solche Auffassung und die daraus folgende statistische Berechnung der Verteilung der Elektronen hat E. Fermi postuliert [Lincei Rend. (6) **6**, 602—607, 1927; **7**, 342—346, 726—730, 1928; ZS. f. Phys. **48**, 73—79, 1928; **49**, 550—554, 1928].

[3]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1924, S. 160.

[4]) M. u. L. de Broglie, La Physique des Rayons X et Gamma, 1928, S. 62.

[5]) Der Ausdruck $-\frac{Z_{\text{eff}}\,e}{r} - \frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\cdot\frac{b}{r^3}$ für die Berechnung des Potentials wurde von F. Rasetti mit Erfolg benutzt; Lincei Rend. (6) **7**, 915—918, 1928; ZS. f. Phys. **49**, 546—549, 1928.

einführt; die separierten Gleichungen lauten dann

$$\Delta_i \psi_i + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[E_i + (Z-\sigma_i)\frac{e^2}{r_i} + \frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\cdot\frac{a_i}{r_i^2} - \lambda_i\right]\psi_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, Z-1).$$

Die Eigenwerte dieser ψ_i-Gleichungen lauten

$$E_i = -\frac{Rh\,(Z-\sigma_i)^2}{\left[\sqrt{(l_i+\frac{1}{2})^2 - a_i} + n_{ri} + \frac{1}{2}\right]^2} + \lambda_i \quad (i = 1, 2, \ldots, Z-1),$$

und deswegen die Eigenwerte der ψ-Gleichung

$$E = -Rh\sum_{i=1}^{Z-1}\frac{(Z-\sigma_i)^2}{\left[\sqrt{(l_i+\frac{1}{2})^2 - a_i} + n_{ri} + \frac{1}{2}\right]^2}. \tag{17}$$

Hier bedeuten l_i und n_{ri} ganze Zahlen, wie das schon aus der Schrödingerschen Theorie des Wasserstoffspektrums bekannt ist; l_i ist die jetzige „azimutale Quantenzahl", während n_{ri} auf die „radiale Quantenzahl" des i-ten Elektrons hinweisen möge.

Durch Vergleichung dieses jetzigen Resultats (17) mit dem vorigen (14) kann man eine interessante Tatsache konstatieren, daß sich nämlich die Zusatzglieder (d. h. Störungsglieder), die von r_i^{-1} abhängig sind, in der Abschirmungskonstante äußern, während die von r_i^{-2} abhängigen Zusatzglieder in einer Änderung der Quantenzahl n_i in $(n_i)_{\text{eff}}$ zutage treten.

Wie schon erwähnt, hat F. Rasetti mit dem auch von r^{-2} abhängigen Potential das Energieniveau M_{33} berechnet und ist bei Silber, Gadolinium und Uran zu einem befriedigenden Resultat gelangt.

Die letzte Erörterung dieser Abhandlung soll sich, wie in der Inhaltsübersicht angegeben ist, auf den Einfluß des äußeren magnetischen Feldes auf die Röntgenlinien beziehen. Es dürfte ziemlich wahrscheinlich sein, daß ein solcher Einfluß zu erwarten ist, ferner, daß sich die Landésche g-Formel auch in diesem Gebiet bewähren wird[1]). Die einfache Gleichung (11) meiner Abhandlung würde durch die Hinzufügung der Glieder

$$\frac{4\pi e}{hc}\sqrt{-1}\sum_{i=1}^{Z-1}\left(A_{ix}\frac{\partial\psi}{\partial x_i} + A_{iy}\frac{\partial\psi}{\partial y_i} + A_{iz}\frac{\partial\psi}{\partial z_i}\right)$$

mit den Komponenten A_{ix}, A_{iy}, A_{iz} des magnetischen Vektorpotentials $\mathfrak{A}_i$, da man den Elektronenspin unberücksichtigt läßt, zu dem „normalen" Zeemaneffekt führen. Die „Anomalität" einer solchen eventuellen Zerlegung scheint daraus hervorzugehen, daß das Schema der Energieniveaus

[1]) Vgl. Diracs Betrachtungen über den anomalen Zeemaneffekt (P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik, 1930, S. 182—185).

im Röntgenlicht dem Schema eines Dublettsystems (mit verkehrten Dubletts) im optischen Gebiet entspricht[1]).

Es handelt sich aber um die Frage, wie man diese sehr wahrscheinliche Zerlegung experimentell konstatieren könnte, da die Schwierigkeiten, die bei einer solchen etwaigen Nachprüfung auftreten werden, erheblich größer sind als die Schwierigkeiten, die sich bei der Prüfung des Zeemaneffektes im gewöhnlichen optischen Gebiet zeigen. Denn die Röntgenspektren werden heute bekanntlich nach dem Verfahren von G. W. C. Kaye durch das Aufprallen der Elektronen auf die Antikathode erzeugt; falls man das Magnetfeld einschaltet, wird der Elektronenstrom von seiner anfänglichen Richtung abgelenkt.

Meines Erachtens wird man wahrscheinlich die ältere Methode zur Erzeugung der „charakteristischen" Strahlung eines Körpers (zwischen den Magnetpolen!) mittels Röntgenstrahlen härterer Art anwenden müssen.

Zusatz bei der Korrektur: Es wird vielleicht nicht ohne Interesse sein, wenn ich meiner Abhandlung noch die Bemerkung beifüge, daß auch die ψ-Gleichung (r_b, φ_b und ϑ_b sind die räumlichen Polarkoordinaten des b-ten Elektrons)

$$\sum_{b=1}^{Z-1} \Delta_b \psi + \frac{4\pi i e}{hc} \cdot \frac{H}{2} \sum_{b=1}^{Z-1} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi_b} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} [E - E_p(r_1, r_2, \cdots, r_{Z-1})]\, \psi = 0,$$

wo die potentielle Energie des Systems (E_p) als eine *beliebige* (physikalisch denkbare) Funktion von $r_1, r_2, \ldots, r_{Z-1}$ angenommen wird, ebenso auf die „normalen" Änderungen der Energieniveaus E des Systems infolge der Einwirkung eines äußeren magnetischen Feldes H führt. Hier ist $i = \sqrt{-1}$ und man soll diese Bezeichnung nicht mit dem früheren Index i verwechseln.

Durch das Einsetzen von[2])

$$\psi = f(r_1, \cdots, r_{Z-1}) \cdot e_0^{\,i \sum_{b=1}^{Z-1} k_b \varphi_b} \prod_{b=1}^{Z-1} P_{l_b}^{k_b}(\cos \vartheta_b),$$

wo e_0 (statt der üblichen e, zum Unterschied gegen die Elementarladung e) die Basis der natürlichen Logarithmen, l_b und k_b die ganzen Zahlen und

---

[1]) Vgl. A. Landé, Die neuere Entwicklung der Quantentheorie, 2. Aufl., 1926. S. 88—89.

[2]) Vgl. z. B. L. de Broglie, La mécanique ondulatoire, 1928, S. 43. Meine obige Substitution ist als eine Erweiterung der de Broglieschen aufzufassen.

$P_{l_b}^{k_b}(\cos\vartheta_b)$ die sogenannten zugeordneten Kugelfunktionen bedeuten, erhält man

$$\sum_{b=1}^{Z-1}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial r_b^2}+\frac{2}{r_b}\cdot\frac{\partial f}{\partial r_b}\right)+\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[\left(E-k\,\frac{h e H}{4\pi m_0 c}\right)-E_p(r_1,\ldots,r_{Z-1})\right.$$
$$\left.-\sum_{b=1}^{Z-1}\frac{l_b(l_b+1)}{r_b^2}\right]f(r_1,\ldots,r_{Z-1})=0.$$

Hier ist k statt $\sum_{b=1}^{Z-1}k_b$ geschrieben. Ich muß aber bemerken, daß ein Einfluß des äußeren magnetischen Feldes auf das Entstehen der Röntgenlinien (Zerlegung oder Verschiebung der Linien) auf Grund der vorliegenden Erörterungen zwar wahrscheinlich, aber keineswegs durchaus sicher ist. Man kann nämlich nicht vorhersagen, ob der fragliche Effekt vielleicht aus einem zurzeit unbekannten Grunde nicht zum Verschwinden gebracht wird.

Zagreb, Juli 1931.

Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente, gemessen mit dem Elektronenzählrohr.

Von **H. Neufeldt** in Kiel.

(Eingegangen am 4. Juli 1931.)

In meiner oben genannten Arbeit[1]) kann ich die Deutung der auf S. 671 angegebenen Chromabsorptionskurve nicht aufrecht erhalten, außerdem sind die in Spalte 3 der zugehörigen Tabelle angegebenen Zahlen anderer Autoren zum Teil leider unrichtig zitiert. Eine widerspruchsfreie Deutung der Kurve stößt auf Schwierigkeiten, zu deren Klärung erneute Messungen in Angriff genommen sind.

[1]) H. Neufeldt, ZS. f. Phys. **68**, 659, 1931.

(Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium Potsdam.)

Eine Bemerkung über Intensitätsänderungen von Hyperfeinstrukturlinien.

Von **H. Schüler** in Potsdam und **J. E. Keyston** [1]), Nottingham, England, zurzeit in Potsdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juli 1931.)

Es sind mit der gleichen Lichtquelle bei verschiedenen Anregungsbedingungen starke Intensitätsänderungen in den Hyperfeinstrukturen von Cadmium erzeugt worden. Für diese unerwarteten Intensitätsänderungen, die nicht auf Selbstabsorption zurückzuführen sind, fehlt eine Erklärung. Ähnliche Änderungen liegen auch bei Tl und Hg vor.

Bei der Bestimmung von Kernmomenten aus Hyperfeinstrukturen spielen die Intensitäten der Komponenten eine wichtige Rolle. Es stimmen aber die Intensitätsangaben der verschiedenen Autoren oft keineswegs miteinander überein. Ein solcher Fall liegt bei dem Cd I. Triplett $\lambda = 5086$, 4800, 4678 vor. Hier haben wir[2]) Hyperfeinstrukturintensitäten gemessen, die mit den theoretischen Werten sehr befriedigend übereinstimmen, während die Angaben von Schrammen[3]) in keiner Weise damit in Einklang zu bringen sind. Da die widersprechenden Resultate mit verschiedenen Lichtquellen erhalten waren (Lochhohlkathode und Vakuumbogen) und deshalb eine Beurteilung der Diskrepanz nicht möglich war, haben wir versucht, eine solche Variation der Intensitäten mit der gleichen Lichtquelle nachzuweisen. Diese ist mit der Lochhohlkathode[4]) gelungen.

Im Innern der Kathode beobachtet man die theoretisch erwarteten Intensitäten, während im Leuchten beim Austritt der Elektronen aus dem Loch, wo gegenüber dem Leuchten im Innern eine 50- bis 100mal größere Stromdichte vorhanden ist, anomale Intensitäten auftreten. Die so erzeugten Intensitäten bestätigen nicht nur die Intensitätsangaben von Schrammen, sondern zeigen noch eine Steigerung der Anomalien in der gleichen Richtung.

In Fig. 1 sind die Befunde wiedergegeben. 1a stellt das Hyperfeinstrukturschema dar, 1b die im Innern der Kathode beobachteten theoreti-

[1]) London University Travelling Student.
[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **67**, 433, 1931.
[3]) A. Schrammen, Ann. d. Phys. **83**, 1188, 1927.
[4]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

schen Intensitäten, 1c die Intensitäten von Schrammen und 1d Intensitäten im Lochleuchten.

Wichtig ist es zu betonen, daß diese Intensitätsanomalien nicht durch eine Selbstabsorption der Linien erklärt werden können, denn erstens haben unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Komponenten noch keine beobachtbare Selbstabsorption[1]) und zweitens ist durch Absorption wohl ein Ausgleich der Intensitäten möglich, aber keine Steigerung des

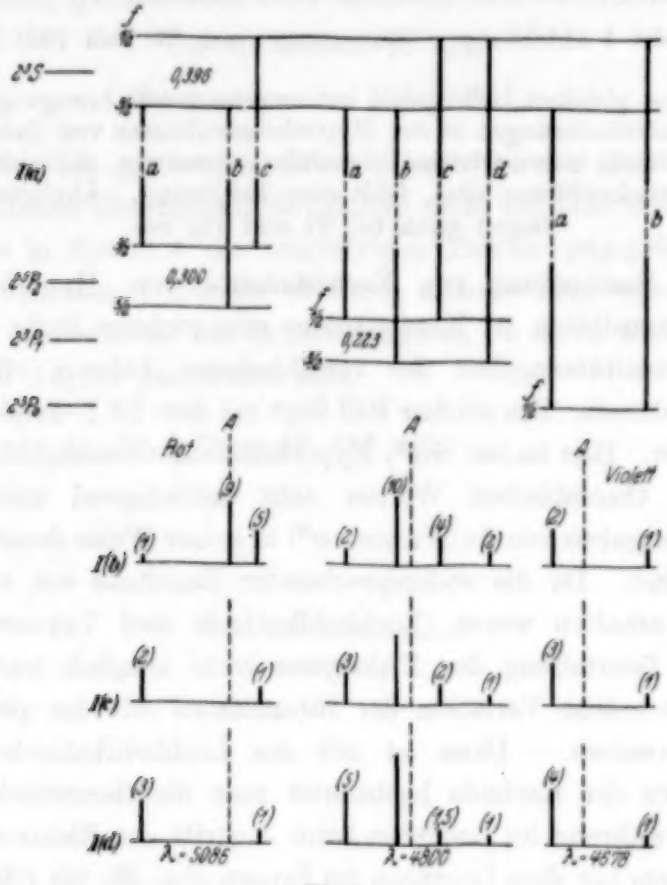


Fig. 1.

Intensitätsverhältnisses, wie die Komponenten *a* und *b* bei 4678 zeigen und kein Intensitätswechsel, wie er bei 5086 und 4800 beobachtet wird.

---

[1]) Wenn auch noch keine Selbstabsorption beobachtet wurde, so sind doch die Komponenten nicht mehr so scharf wie bei geringer Stromdichte. Wir haben uns davon überzeugt, daß die Meßgenauigkeit bei den verbreiterten Linien nicht mehr so groß ist als daß der vermutete Verschiebungseffekt der Hyperfeinstrukturterme reell sein könnte, den wir (Schüler u. Keyston, l. c. S. 437) aus einem Vergleich zwischen den Messungen von Schrammen und unseren Messungen abgelesen haben.

Die Intensitätsanomalien bei allen drei Triplettlinien lassen sich so beschreiben, daß die von dem $2\,^3S_1$, $f = {}^3/_2$-Term ausgehenden Komponenten gegen die von $2\,^3S_1$, $f = {}^1/_2$ ausgehenden, verstärkt sind.

Wenn diese Intensitätsänderungen von einer Störung herrühren, so kann es sich nur um interatomare Felder handeln, äußere elektrische Felder kommen nach den Versuchsbedingungen nicht in Frage.

Eine Ursache für diese Anomalien zu finden, ist sehr schwer, weil hier die gleichen Intensitätsregeln zugrundegelegt sind wie bei den Multipletts und man bei den Multipletts solche starken Intensitätsänderungen bisher nicht beobachtet hat[1]). Man würde a priori eine geringere Beeinflußbarkeit der Hyperfeinstrukturintensitäten als der gewöhnlichen Multiplettintensitäten erwarten.

Auf eine Intensitätsänderung der $\lambda = 3776$ Linie von Thallium I ist bereits früher hingewiesen worden[2]). Da es sich hier aber um eine Resonanzlinie handelt, die bekanntlich infolge der Absorption besonders leicht veränderlich ist, so ist hier ein Beweis für eine Intensitätsanomalie, wie oben bei Cadmium beschrieben, noch nicht gesichert. Auch bei den von uns zurzeit untersuchten Quecksilberlinien zeigt sich, daß bei gewissen Komponenten eine ebenso große Empfindlichkeit in bezug auf Intensitätsänderungen vorhanden ist wie beim Cd.

Hinsichtlich des Auftretens von Intensitätsanomalien bei Hyperfeinstrukturen sei noch bemerkt, daß eine Bestimmung der Isotopenverhältnisse aus solchen Strukturbildern selbstverständlich nur dann gerechtfertigt ist, wenn man sich vorher überzeugt hat, daß die theoretisch erwarteten Intensitäten von der Lichtquelle richtig geliefert werden. Unter solchen Voraussetzungen sind unsere Isotopenmengenverhältnisse an Cd und Tl bestimmt worden.

---

[1]) Vgl. R. Frerichs, Handb. d. Phys., Bd. XXI, Intensitätsregeln.

[2]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **55**, 580, 1929; S. Frisch, ebenda **68**, 761, 1931.

Die Gesamtstrahlung einiger Oxyde.

Von **Gerhard Liebmann** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1931.)

Mit einer einfachen Apparatur wird nach der Strahlungsmethode das Gesamtstrahlungsvermögen von Platin, Nernstmasse, einigen reinen Oxyden und einem Oxydgemisch in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zusammensetzung und der Korngröße untersucht.

Bisher ist bekanntlich eine theoretische quantitative Begründung der Strahlungsgesetze nur beim schwarzen Körper gelungen, während die Formeln, die z. B. für die Temperaturstrahlung fester Körper entwickelt wurden, immer nur in begrenzten Teilgebieten gültig waren, sofern man überhaupt solche aufstellen konnte. Vom Standpunkt der Temperaturstrahlung aus interessieren in dieser Hinsicht besonders das sichtbare und das nahe ultrarote Gebiet sowie die Gesamtstrahlung.

Auf die Anregung von F. Skaupy hin wurde nun eine Gruppe von hochschmelzenden Oxyden studiert, um zunächst einmal einigermaßen genaues experimentelles Material über die Strahlungseigenschaften *nichtmetallischer* Körper zu gewinnen. In der ersten Arbeit, die in diesem Zusammenhang erschien[1]), wurden zunächst die Untersuchungsmethoden durchgearbeitet und einige ungefärbte Oxyde im sichtbaren Gebiet unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Diese Arbeit ist inzwischen fortgeführt und durch Messungen an Einkristallen und Oxydgemischen ergänzt worden[2]); außerdem wird die Ultrarotstrahlung dieser Oxyde einer eingehenden Untersuchung unterzogen[3]). Zur Abrundung der ganzen Untersuchungsreihe soll in dieser Arbeit über Messungen der Gesamtstrahlung einiger dieser Oxyde sowie eines interessanten Oxydgemisches berichtet werden; zugleich ergibt sich daraus eine gewisse Beurteilung der Leuchtgüte.

I. Die Versuchsanordnung. Die zu messenden Oxyde wurden, wie früher beschrieben[1]), auf Nernststifte aufgetragen und gesintert. Das Gesamtstrahlungsvermögen e_g in Abhängigkeit von der Temperatur sollte nach zwei Methoden bestimmt werden, der wattmetrischen und der Strahlungsmethode. Die wahre Temperatur (in absoluter Zählung) der Oxydpräparate wurde wieder mit dem Pyrometer bestimmt; soweit es sich

[1]) G. Liebmann, ZS. f. Phys. **63**, 404, 1930.
[2]) H. Hoppe, erscheint demnächst.
[3]) G. Ritzow, erscheint demnächst.

nicht um Präparate handelte, bei denen das Emissionsvermögen für rotes Licht in Abhängigkeit von der Temperatur nach der früheren Arbeit bekannt war, wurde das Emissionsvermögen im Rot nach der „Fleckmethode" neu bestimmt. Zur Ausführung der wattmetrischen Methode wurde die vom Präparat aufgenommene elektrische Energie um die Konvektionsverluste vermindert (nach dem von Wiegand[1]) angegebenen Kurvenblatt über die Konvektionsverluste von erhitzten Stäbchen in Luft); dieser Energiebetrag sollte der durch Strahlung abgegebene sein. Diese Methode erwies sich jedoch als recht ungenau. Die Genauigkeit, mit der die Konvektionsverluste in Luft bekannt sind, dürfte nicht allzu hoch und von allerlei äußeren Einflüssen abhängig sein. Dazu kommt, daß bei den niederen und mittleren Temperaturen die Korrektur einen sehr erheblichen Teil der Gesamtenergie ausmacht. Überdies ließen sich bei den als Kern der Präparate benutzten Nernststiften die Strom-Spannungskurven nie genau reproduzieren. Die Streuung bei der Messung verschiedener Präparate derselben Substanz war sehr groß, bis zu etwa $\pm 50\%$. Der allgemeine Verlauf der gefundenen Werte war jedoch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach der Strahlungsmethode. Da sich diese als weit genauer reproduzierbar erwies, wurde auf sie der Hauptwert gelegt.

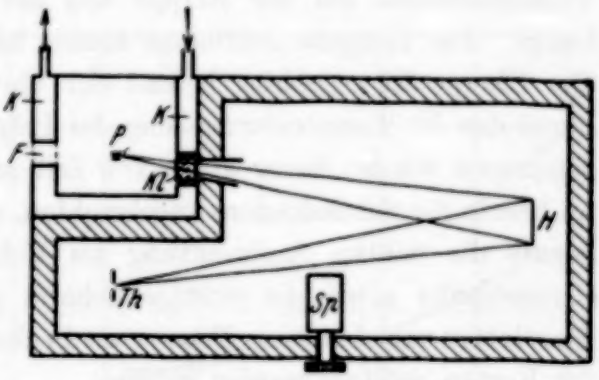


Fig. 1. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das Präparat P wurde durch den oberflächenversilberten Hohlspiegel H (Apertur 1 : 4,5, Inzidenzwinkel 9°) in natürlicher Größe auf den Spalt der Thermosäule Th abgebildet. Der Einfluß der Änderung des Reflexionsvermögens des Spiegels mit der Wellenlänge ist bei der Messung der Gesamtstrahlung völlig zu vernachlässigen. Andererseits vermeidet man durch die Einschaltung des Spiegels eine schädliche Erwärmung der Thermosäule, die sich auf diese Weise in großer Entfernung vom Strahler befindet. Der Spiegel wurde von Zeit zu Zeit frisch versilbert. Trotzdem die Präparate eine Länge von etwa 20 mm und einen Durchmesser von etwa 2 mm hatten, trug die Thermosäule eine feste Blende von $0{,}5 \times 5$ mm² Öffnung, so daß immer nur die Mitte des Präparates zur Messung benutzt wurde. Die Thermo-

[1]) E. Wiegand, Dissertation Berlin 1923; ZS. f. Phys. **30**, 40, 1924.

säule enthielt 20 Eisen-Konstantan-Elemente; sie war mit einem Siemens-Spiegelgalvanometer im aperiodischen Grenzzustand verbunden. Hohlspiegel und Thermosäule befanden sich fest verschraubt in einem mit Isoliermaterial ausgekleideten innen geschwärzten, außen mit Weißblech beschlagenen Kasten. Die Strahlung trat durch eine Öffnung von $15 \times 30\,mm^2$ in den Kasten ein. Das Präparat P war in einem abnehmbaren, durch fließendes Wasser gekühlten, allseitig verschlossenen innen geschwärzten Kasten K angebracht. Gegen den Kasten mit dem Strahlungsempfänger war der Raum für das Präparat mit einer Klappe Kl verschlossen, die ebenfalls durch fließendes Wasser auf der Temperatur des Strahlungsempfängers gehalten werden konnte. Um festzustellen, ob Temperaturgleichgewicht zwischen der verschlossenen Klappe Kl und dem Körper der Thermosäule Th bestand, waren die Lötstellen eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements auf der Klappe und der Blende der Thermosäule befestigt. Die Temperaturdifferenz konnte bis auf $^1/_{10}{}^0$ C gemessen werden. Der Klappe Kl gegenüber befand sich ein Fenster F im Kühlmantel K, durch das die Temperaturmessung des Präparats mit dem Pyrometer vorgenommen wurde; dieses wurde von Zeit zu Zeit nachgeeicht. Durch den im Innern des Schutzkastens angebrachten, von außen drehbaren Spiegel Sp konnte die richtige Ausleuchtung des Hohlspiegels H und des Thermoelementspalts sowie die richtige Schärfe der Abbildung durch ein mit Glasplatten verschlossenes Fenster im Deckel beobachtet werden, ohne daß der Kasten geöffnet werden mußte.

Die Messung ging so vor sich, daß mehrmals abwechselnd die Temperatur des Präparates und die ausgesandte Strahlung gemessen wurde. Der Endausschlag stellte sich in etwa 5 Sekunden ein. Es wurde stets mehrmals gemessen und gegebenenfalls die Aufheizung des Thermosäulenkörpers berücksichtigt (diese Korrektur betrug bis zu 10% des Gesamtausschlags). Zur Verwendung kamen nur Präparate, bei denen die ganze Oberfläche (nach Prüfung mit dem Pyrometer) hinreichend gleichmäßig strahlte, so daß die gemessene Temperatur als zuverlässig anzusehen war. Von jeder Oxydart wurden drei bis vier Präparate durchgemessen. Die Abweichungen der Messungen an den verschiedenen Präparaten desselben Oxydes gingen nie über etwa $\pm 10\%$ hinaus; in den meisten Fällen waren sie weit geringer.

Um absolute Werte zu erhalten, wurde die Apparatur mit einem kleinen schwarzen Körper kürzlich beschriebener Konstruktion[1]) bei verschiedenen Temperaturen in Watt$\cdot$cm^{-2} geeicht. Diese Eichkurve war

[1]) G. Liebmann, ZS. f. techn. Phys. (12, Opt. Sonderheft Sept. 1931).

streng geradlinig innerhalb des Arbeitsgebietes. Die Strahlungskonstante σ wurde zu $5{,}33 \cdot 10^{-12} \cdot \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}$ angesetzt.

II. Die Ergebnisse. Zur Kontrolle wurde zunächst das Gesamtstrahlungsvermögen von Platin gemessen. Das spektrale Emissionsvermögen im Rot wurde temperaturunabhängig zu 0,335 angenommen[1]). Das Gesamtstrahlungsvermögen steigt linear mit der Temperatur schwach an (Fig. 2, Kurve 1). Man kann im Temperaturintervall von 1100 bis 1860° abs. die Gesamtstrahlung durch die Formel $S = A \cdot T^n$ Watt $\cdot$ cm^{-2} darstellen, wobei $n = 4{,}86$ und $A = 1{,}82 \cdot 10^{-15}$ Watt $\cdot$ cm$^{-2} \cdot$ Grad^{-4} ist. Diese Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen von Lummer[2]), Geiss[3]) u. a.

Das Gesamtemissionsvermögen der Nernstmasse üblicher Zusammensetzung (85% Zirkonoxyd mit 15% Yttriumoxyd) steigt dagegen mit wachsender Temperatur zunächst schwach, dann sehr erheblich an, so daß sie bei ihrer normalen Brenntemperatur (2400 bis 2500° abs.) schon sehr weitgehend schwarz strahlt (Fig. 2, Kurve 2). Dieser Befund war schon von Wiegand[4]) festgestellt worden; allerdings liegen die von mir gefundenen Werte bei hohen Temperaturen etwas, bei niederen Temperaturen wesentlich höher als die von Wiegand gemessenen. Das Emissionsvermögen für rotes Licht ergab sich mit der Temperatur linear ansteigend etwas niedriger als bei Wiegand. Die Darstellung der Gesamtstrahlung der Nernstmasse durch eine einfache Formel über größere Temperaturbereiche gelingt nicht, ebensowenig bei fast allen anderen gemessenen

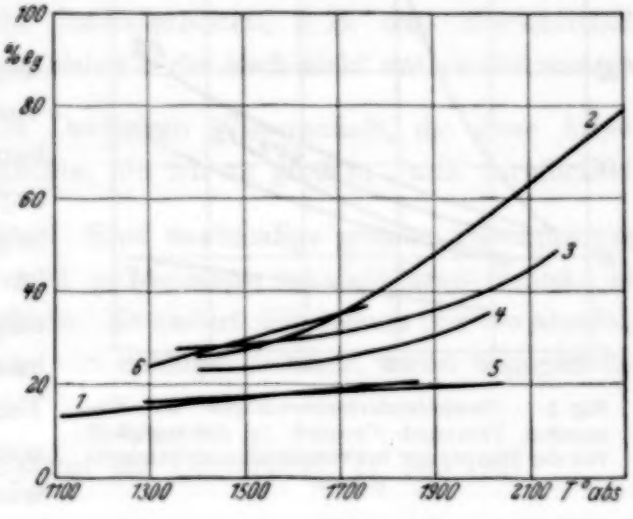


Fig. 2.
Das Gesamtstrahlungsvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur.
Kurve 1 Platin. Kurve 2 Nernstmasse. Kurve 3 Aluminiumoxyd II. Kurve 4 Aluminiumoxyd III. Kurve 5 Magnesiumoxyd. Kurve 6 Chromoxyd.

[1]) A. G. Worthing, Phys. Rev. **28**, 174, 1926, Fig. 4.
[2]) O. Lummer, Elektrot. ZS. **34**, 748, 1913.
[3]) W. Geiss, Physica **5**, 203, 1925.
[4]) E. Wiegand, l. c.

Oxyden. Versucht man den Ansatz $S = A \cdot T^n$, so liegt der Exponent n bei allen jedoch ungefähr zwischen 5 und 6.

Kurve 3 (Fig. 2) zeigt das Gesamtstrahlungsvermögen von Aluminiumoxyd II (Korngröße etwa 2 bis 4 μ), Kurve 4 das von Aluminiumoxyd III (Korngröße 1 bis 2 μ). Man sieht, daß das Gesamtemissionsvermögen des Aluminiumoxyds relativ hoch ist, zudem mit der Temperatur noch recht beträchtlich ansteigt. Allerdings geben Henning und Heuse[1]) sogar für den im Sichtbaren auch bei hohen Temperaturen noch gut durchsichtigen weißen Saphir, den entsprechenden Einkristall, $e_g = 0{,}2$ an. Zugleich ist zu erkennen, daß das Gesamtemissionsvermögen ähnlich wie im sichtbaren Gebiet mit der Korngröße abnimmt, wenn auch scheinbar nicht ganz so stark wie dort.

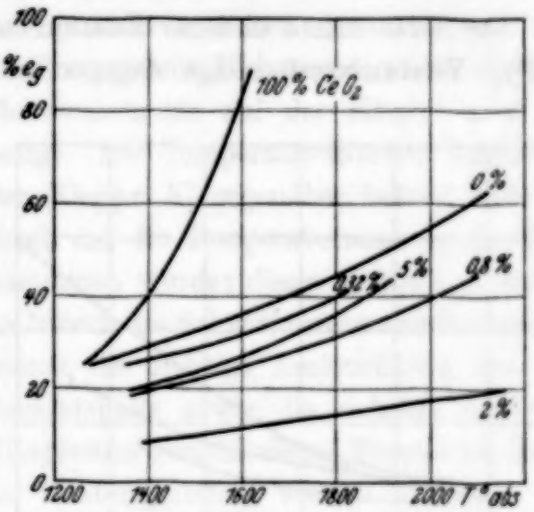


Fig. 3. Gesamtemissionsvermögen des Gemisches Thoroxyd—Ceroxyd in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenem Ceroxydgehalt.

Das Gesamtstrahlungsvermögen des feinkörnigen durch Verbrennen von Magnesiumband hergestellten Magnesiumoxyds (Korngröße $^1/_2$ bis $1^1/_2$ μ) zeigt Fig. 2, Kurve 5. Hier ist das Gesamtemissionsvermögen ziemlich klein (wohl hauptsächlich infolge der großen Feinkörnigkeit), jedoch immer noch etwa doppelt so hoch wie das spektrale Emissionsvermögen im Rot. Der von Henning und Heuse[2]) angegebene Wert von $e_g = 0{,}15$ bei $T = 1420^0$ abs. stimmt sehr gut mit dem von mir gefundenen überein.

Kurve 6 (Fig. 2) gibt die Werte für Chromoxyd wieder. Es muß jedoch erwähnt werden, daß gerade bei Chromoxyd die wattmetrische Methode höhere Werte ergeben hat, allerdings mit recht großer Streuung.

Fig. 3 zeigt das Verhalten des Systems Thoroxyd—Ceroxyd bei wechselnder Zusammensetzung mit zunehmender Temperatur; die Korngröße betrug stets etwa 2 bis 4 μ[3]). Bei reinem Ceroxyd steigt das Gesamt-

[1]) F. Henning u. W. Heuse, ZS. f. Phys. **20**, 132, 1923.

[2]) l. c.

[3]) H. Hoppe, l. c. Herr Hoppe war so freundlich, mir die hier benutzten Präparate einschließlich seiner Messungen im Sichtbaren zur Verfügung zu stellen. Über das Herstellungsverfahren wird Herr Hoppe berichten.

emissionsvermögen sehr stark mit der Temperatur an, so daß das Ceroxyd bei seinem Schmelzpunkt „schwarz" strahlen dürfte. Auch für reines Thoroxyd hat das Gesamtemissionsvermögen noch sehr hohe, mit der Temperatur ansteigende Werte. Interessant ist nun, daß mit steigendem aber noch geringem Ceroxydgehalt das Emissionsvermögen zunächst beträchtlich abnimmt, um bei etwa 2% Ceroxydgehalt ein sehr ausgesprochenes Minimum zu durchlaufen (es ist natürlich möglich, daß die tiefste Stelle des Minimums zwischen den angeführten Ceroxydprozentsätzen liegt). Mit weiter steigendem Cergehalt steigt dann das Gesamtstrahlungsvermögen ebenfalls an. Nach den Messungen von H. Hoppe scheint sich zugleich bei dem angegebenen Prozentsatz die Selektivität im Sichtbaren zu erhöhen. Die gute Lichtausbeute der Auermasse (Thoroxyd mit etwa 1% Ceroxyd) ist also wohl auf dieses merkwürdige Verhalten des Mischungssystems Thoroxyd—Ceroxyd zurückzuführen. Wie weit hiermit andere physikalische oder chemische Besonderheiten, z. B. eine Mischkristallbildung, parallel laufen, konnte bisher leider noch nicht untersucht werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die diese Arbeit durch ein Stipendium ermöglichte, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Nachtrag bei der Korrektur: Eine nochmalige genaue Durchprüfung des Systems Thoroxyd—Ceroxyd insbesondere im sichtbaren Gebiet, ergab etwas abweichende Resultate. Es ändert sich jedoch nur die absolute Höhe des Emissionsvermögens um wenige Prozente, nicht dagegen der relative Verlauf.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, 11. Juli 1931.

(Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckert-Werke zu Berlin-Siemensstadt.)

Eine neue Form des Geigerschen Spitzenzählers.

Von **Max Steenbeck** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1931.)

Es werden Prinzip und Schaltungen eines mit Wechselspannung betriebenen Spitzenzählers beschrieben, der auf einzelne Quanten anspricht und bei der einzelnen Entladung etwa 100fach größere Ladungsmengen übergehen läßt, als die bisherige Form des Spitzenzählers.

Gelegentlich vorbereitender Versuche mit einem Geigerschen Zähler machten wir einige Beobachtungen mit einer bisher noch nicht verwendeten Registriermethode, die in manchen Fällen vorteilhaft sein kann und deswegen trotz ihrer Unabgeschlossenheit mitgeteilt werden soll, da weitere Versuche aus äußeren Gründen vorerst nicht beabsichtigt sind. Es soll betont werden, daß die hier beschriebene Form des Zählers einige ganz erhebliche Nachteile gegenüber der alten Form aufweist; trotzdem kann ihre Verwendung in manchen, z. B. technischen Fällen zur Strahlungsmessung vorteilhaft sein.

1. Für das weiter unten beschriebene Verfahren zur Registrierung der Spitzenentladungen im Zähler unter Zwischenschaltung eines Glimmrelais (Glimmentladungsrohr mit Relaischarakter) war es notwendig, die bei jeder Spitzenentladung übergehende Ladungsmenge auf 10 bis 100 elst. CGS zu steigern (siehe unter 4). Ein normaler Spitzenzähler liefert in atmosphärischer Luft bei jeder Entladung nur einige zehntel CGS, bei Vakuumentladungen (etwa 100 mm Hg) etwa bis zu 1 bis 2 CGS. Man kann es zwar erreichen, daß größere Ladungsmengen in einer Entladung übergehen, wenn man entweder die an den Spitzenzähler angelegte Spannung steigert oder — in manchen Fällen — durch Verkleinerung des Ohmschen Widerstandes zwischen Spitzenzähler und Spannungsquelle (meist als Ableitungswiderstand des Registrierelektrometers geschaltet). Beide Methoden bringen jedoch den Nachteil mit sich, daß die Spitzen dann nur unsauber arbeiten, d. h. eine einmal eingeleitete Entladung nur schwer wieder abreißt und dies meist nur unter fortgesetztem Wiederzünden, so daß eine Registrierung unmöglich wird.

Der Mechanismus des Wiederabreißens einer gerade gezündeten Spitzenentladung ist im einzelnen noch ungeklärt; es ist darum vorerst schwierig,

am Spitzenzähler selbst etwas zu ändern, um das Übergehen größerer Ladungsmengen zu erreichen. Wir haben daher einen besonderen Mechanismus gewählt, der eine selbsttätige Löschung jeder gerade eingeleiteten Entladung bewirkt und mit Bestimmtheit bis zu ausreichenden Spitzenströmen wirkt — was ja bei dem einfachen spontanen Abreißen der Entladung nach Geiger eben nicht mehr bei größeren Entladungen geschieht. Das Abreißen einer Spitzenentladung wird in der hier beschriebenen Anordnung einfach dadurch bewirkt, daß die Spannung vom Zähler kurzzeitig überhaupt fortgenommen wird, wodurch dann natürlich jede Entladung an der Spitze aufhört. Erst nach völligem Verschwinden der Spitzenentladung und sämtlicher dabei gebildeter Ionen — die sonst eventuell sofort eine Neuzündung bewirken könnten — wird die Spannung wieder auf den Zähler gegeben. In diesem Falle kann die an den Zähler angelegte Spannung viel höher sein, als ohne ein solches Hilfsmittel. Auch dann setzt eine neue Spitzenentladung erst wieder ein, nachdem sie durch irgendein auffallendes Strahlungsquant eingeleitet würde; geschieht das Abschalten und Wiederanlegen der Zählerspannung nur genügend rasch, so kann der Zähler im übrigen völlig in gewohnter Weise verwendet werden.

Das Ab- und Zuschalten der Zählerspannung ist nun nicht gut mit Hilfe mechanischer Relais möglich, weil diese viel zu träge arbeiten[1]). Ehe durch sie die Spitze spannungsfrei geworden ist, hat an ihr bereits so lange eine Entladung stattgefunden, daß die Spitze thermisch überlastet wurde, mikroskopisch zerstäubt und dadurch ihre Ansprechspannung völlig unregelmäßig ändert.

2. Besonders einfach kann das Ein- und Ausschalten der Zählerspannung bewirkt werden, wenn der Zähler von vornherein nicht mit Gleich-, sondern mit Wechselspannung mit genügend hoher Frequenz und Amplitude betrieben wird. Jede Entladung, die einmal eingeleitet wurde, zu einem Zeitpunkt, als der Momentanwert der Zählerspannung genügend groß war, erlischt spätestens noch in der gleichen Spannungshalbwelle, wenn der Spannungswert auf Null absinkt. Weil das Ausschalten der Spitzenentladung hierdurch automatisch erfolgt, ist man nicht mehr auf den nur in beschränktem Umfang wirksamen, unbekannten Mechanismus der Geigerschen Spitze angewiesen. Man kann bei dem Wechselstrombetrieb des Zählers daher viel größere Ladungsübergänge bei einer Spitzenentladung erreichen, als bei dem bisherigen Gleichstrombetrieb. Da auch beim

[1]) Allerdings ist es möglich, durch die Spitzenentladung das Gitter eines in Serie liegenden Verstärkerrohres negativ aufzuladen und so den Spitzenstrom zu unterbrechen.

Wechselstromzähler eine Spitzenentladung nur einsetzt, wenn sie durch einfallende Strahlung ausgelöst wurde, ist das Zählen beispielsweise von radioaktiver Strahlung in völlig gleicher Weise möglich, wie beim alten Zähler. Nur sind die Entladungsstöße sehr viel größer und müßten beispielsweise schon ausreichen, um ohne Zwischenschaltungen von Verstärkerröhren über ein mechanisches elektrostatisches Relais ein Zählwerk zu betätigen. Die subjektive Zählung durch Zwischenschalten eines hochohmigen Telephons ohne Verstärker ist möglich.

Allerdings ist dieser Wechselstromzähler nur für *relative* Messungen zu brauchen, bzw. für Absolutmessungen erst nach vorhergehender Eichung. Denn da ja nur während eines Bruchteiles der Gesamtzeit eine zur Einleitung einer Entladung ausreichende Spannung am Zähler liegt, kann dieser bestenfalls auch nur einen Bruchteil aller einfallenden Strahlungsquanten registrieren; da aber auch der Geigersche Zähler in seiner alten Form bei Elektronenstrahlung nur etwa 50 bis 90% einfallender Quanten registriert, also ebenfalls nicht quantitativ arbeitet, ist dieser Nachteil der neuen Form nicht immer gefährlich. Störender kann wirken, daß die „empfindliche Zeit" nur etwa 10% der Gesamtzeit ausmacht; das bedeutet eine Verkleinerung der Strahlungsempfindlichkeit um eine volle Zehnerpotenz. Bei der hohen Empfindlichkeit der Methode, einzelne Quanten zu zählen, ist diese Schwächung der Empfindlichkeit in vielen Fällen ertragbar; überall da jedoch, wo auch die Entladungshäufigkeit des alten Geigerschen Zählers kaum ausreicht, ist der Wechselstrombetrieb des Zählers unmöglich. Ob sich das hier vorgeschlagene Prinzip für das Geiger-Müllersche Zählrohr eignet, haben wir nicht geprüft. Für die subjektive Registrierung der Ausschläge eines Elektrometers bei Verwendung einer Wechselspannung zum Betrieb des Zählers ist es unbequem, daß die Größe der Einzelausschläge stark schwankt, je nachdem, ob der Entladungseinsatz innerhalb einer Spannungshalbwelle früh oder spät erfolgt, ob also die Spitzenentladung einen größeren oder kleineren Bruchteil einer Halbwelle dauert.

Bei den ersten Versuchen mit einem solchen wechselstrombetriebenen Spitzenzähler (50 Per./sec) zeigte sich merkwürdigerweise gerade das Gegenteil von dem erwarteten Effekt: Die Entladungen rissen überhaupt nicht mehr ab, sobald die erste Entladung durch Bestrahlung mit einem Mesothorpräparat eingeleitet worden war. Der Grund war sehr einfach: Der Zähler zündete in jeder Halbwelle neu durch die aus der vorangehenden Entladung noch zurückgebliebenen Ionen. Die Abhilfe ergab sich daraus: Erhöhung der mittleren Feldstärke zwischen Spitze und Gehäuse in den

entladungsfreien Zeiten, damit die Restionen rascher aus dem Raum vor der Spitze abgesaugt werden können. Die Verwendung des von Bothe und Geiger eingeführten Wulstes ergab sofort den vollen Erfolg.

3. Die Maße des verwendeten Zählers sind aus Fig. 1 zu entnehmen (Maßstab 1:2). Die Spitze bestand aus einem 50 μ starken Platindraht, der vorn zu einer Kugel von etwa 150 μ Durchmesser zusammengeschmolzen war. Kleinerer Drahtdurchmesser und Fehlen einer kleinen Kugel an der „Spitze" scheint diese Spitze bei den relativ intensiven Entladungen zu überlasten und ergab kein konstantes Ergebnis. Gasfüllung: 93 mm Luft. Entladungsspannung: 700 Volt, Spitze negativ, etwa 900 Volt, Spitze positiv. Verwendete Wechselspannung: etwa 50 Perioden, 590 bis 610 Volt_{eff} (Scheitelspannungen 830 bis 860 Volt). Vorschaltwiderstand: 10 Megohm. Übergehende Entladungsmenge: bis 500 elst. CGS. Da die Spannung stets unterhalb der Ansprechspannung der positiven Spitze blieb, hatten die Ausschläge sämtlich gleiches Vorzeichen. Spontane Ausschläge: weniger als einer pro Minute. Ausschlagszahl bei Bestrahlung mit einer Quarzlampe: beliebig bis zur Grenze der Zählbarkeit. Konstanz: gut, etwa wie bei der alten Form des Spitzenzählers.

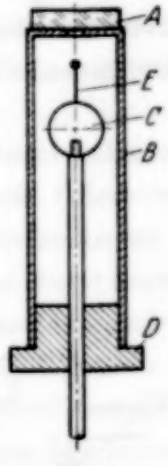


Fig. 1.
Spitzenzähler 1:2.
A Quarzplatte,
B Gehäuse,
C Wulst,
D Hartgummistopfen,
E Platinspitze.

Wenn man den Zähler S nach Fig. 2 über einen Kopfhörer T (4000 Ohm) an die Wechselspannung V schaltet, hört man zunächst das dauernde schwache Brummen des durch den Spitzenzähler fließenden Kapazitätsstromes[1]), welches sich auch durch Parallelschalten einer Kapazität G von etwa 0,5 μF nicht gänzlich vermeiden läßt. Aus diesem Störspiegel ragen die Spitzenentladungen als deutlich unterscheidbare Knackgeräusche unverkennbar heraus, die intensivsten sogar mit unangenehmer Stärke. Wegen der unterschiedlichen Größe der einzelnen Entladungen ist deren Zählung auf diesem Wege jedoch außerordentlich ermüdend, solange der Störspiegel nicht bis zur Unhörbarkeit gesenkt ist. Dies kann ohne Schwierigkeit durch Kompensation des Kapazitätsstromes geschehen (Fig. 3), indem man das Telephon in den Brückenzweig einer für 50 Perioden abgeglichenen Wheatstoneschen Brücke aus zwei induktionsfreien Widerständen W_1 und W_2 und zwei Kapazitäten, nämlich dem Spitzenzähler S und einer

[1]) Es ist nicht nur die kleine Zählerkapazität wirksam, sondern vor allem auch die Erdkapazitäten der Zuleitungen.

passend eingestellten Vergleichskapazität (Drehkondensator 50 bis 100 cm) D legt. Um die Ströme über die Erdkapazitäten unschädlich zu machen, ist wie gezeichnet zu erden. Die Spannung V muß nun natürlich größer sein als in Fig. 2, weil ja nur ein Teil dieser Spannung am Zähler liegt. Mit dieser Schaltung gelingt es leicht, die Wechselstromgeräusche fast völlig zu vermeiden; das Knacken im Telephon ist dann so laut, daß es unter anderem von mehreren Personen gleichzeitig vernommen werden kann. Wir halten es für sicher, daß es möglich ist, direkt einen empfindlichen Lautsprecher in die Brücke zu legen und so z. B. die Wirkung radioaktiver Strahlungen ohne jede Verstärkerröhre einem größeren Auditorium vorzuführen. Natürlich ist auch eine objektive Registrierung möglich,

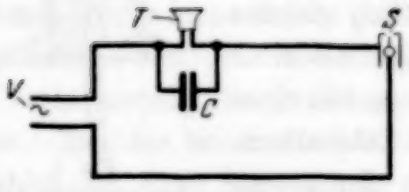


Fig. 2. Einfachste Schaltung des Zählers. S Spitzenzähler, V Wechselspannung, T Kopfhörer, C Parallelkondensator.

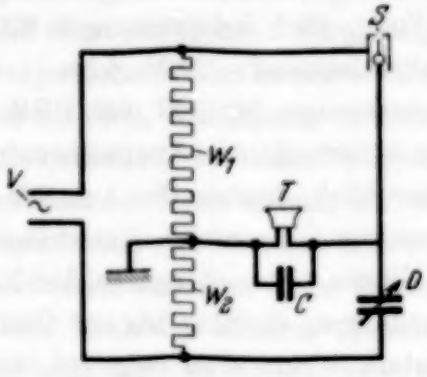


Fig. 3. Zähler in Brückenschaltung.

indem man in die Brücke irgendein Relais legt (eventuell Röhrenverstärker) und über dieses ein Zählwerk betreibt. Wegen der endlichen Ansprechempfindlichkeit fallen dann die kleinsten Entladungen aus; jedoch wird die Verschiedenheit der Größe der Einzelentladungen unschädlich gemacht, die das subjektive Zählen so erschwert. Da ohnehin nur relative Zahlen von dem Zähler geliefert werden, ist das Ausfallen der kleinsten Entladungen ungefährlich, solange die Wechselspannung und der Zähler nur genügend konstant bleiben. Beim subjektiven Zählen mit einem Elektrometer verlegt man den Nullpunkt vorteilhaft eben aus dem Gesichtsfeld heraus. Auf diese Weise werden die kleinsten Ausschläge ebenfalls unterdrückt.

In der hier angegebenen Weise ist es zunächst nicht möglich, ausschließlich Entladungen mit *positiver* Spitze zu bekommen, weil die Spitze in den Halbwellen mit entgegengesetzter Polarität ja ebenso hoch negativ

aufgeladen wird und negative Spitzen bereits bei niedrigeren Spannungen zu arbeiten anfangen. Es muß aber sofort dann gelingen, ausschließlich mit positiver Spitze zu arbeiten, wenn man entweder die Wechselspannung in Serie mit einer passenden Gleichspannung legt oder wenn man als Spannungsquelle (Fig. 2 oder 3) eine Sinuswelle benutzt, der durch Gleichrichter irgendwie jede zweite Halbwelle abgeschnitten oder in Graetzscher Schaltung umgeklappt ist. Es muß ebenfalls durch Verwendung eines polarisierten Relais in der Brücke (Fig. 3) gelingen, nur diejenigen Entladungen der Spitze zu registrieren, die von der positiven Spitze verursacht sind, trotzdem an sich Entladungen *beiderlei* Vorzeichens stattfinden. Versuche in dieser Richtung haben wir jedoch nicht ausgeführt.

4. Es ist bereits vorgeschlagen worden, zu Demonstrations- oder selbst zu Meßzwecken statt des Geigerschen Spitzenzählers eine Glimmlampe (mit Edelgas von vermindertem Druck) zu verwenden; sie sollte an eine Gleichspannung in Höhe der statischen Zündspannung oder etwas darunter gelegt werden und dann eine Glimmentladung durch Bestrahlung mit der zu registrierenden Strahlung gezündet werden. Es scheint jedoch ausgeschlossen zu sein, mit dieser Anordnung einigermaßen sauber zu arbeiten. Die Wirkungsweise läuft letzten Endes auf die Aufhebung des Zündverzuges der Glimmlampe hinaus, der ja ohne Bestrahlung viele Minuten bestehen kann. Nun ist zwar an sich die mittlere Dauer des Zündverzuges umgekehrt proportional zu der Intensität der wirkenden Strahlung, so daß die Häufigkeit des Zündens einer — nach eingetretener Zündung immer sofort wieder irgendwie gelöschten — Glimmlampe direkt proportional sein müßte zur Intensität der auf die Glimmlampe auffallenden Strahlung. Diese Proportionalität ist aber an zwei praktisch kaum zu erfüllende Bedingungen geknüpft: eine ganz ungewöhnliche Konstanz (Bruchteile von Promillen Schwankung!) der Gleichspannung und eine Zündhäufigkeit der Glimmentladung von weniger als eine Entladung pro Minute, um von sämtlichen Nachwirkungserscheinungen der vorangegangenen Entladung frei zu sein. Da bei statistischen Messungen, wie sie all diese Zählmethoden sind, sehr großes Zahlenmaterial gebraucht wird, erforderte die Verwendung der Glimmlampe zur Strahlungs*messung* unzulässig große Versuchsdauern. Hinzu kommt noch, daß es mit einer Glimmlampe in dieser Weise unmöglich zu sein scheint, *einzelne* Quanten zu registrieren, sondern — jedenfalls bei Spannungen um die statische Zündspannung — eine Entladung im allgemeinen nur zustande kommt durch das zufällige gleichzeitige Wirken einer sehr großen Zahl einzelner Quanten.

Soll eine Entladung in einem Glimmrohr mit Sicherheit bei einer Spannung *unterhalb* der statischen Zündspannung gezündet werden, so genügt es nicht, nur einige Ionen irgendwie in den Entladungsraum zu bringen. Solange nicht so viel Ionen in der Gasstrecke entstanden sind, daß eine deutliche Feldverzerrung durch die Ionenraumladungen eintritt, in dem Sinne einer Feldaufsteilung vor der Kathode (bis zur „Durchbruchsfeldstärke") unter Bildung des Kathodenfalles, besteht immer die Möglichkeit, daß die Entladung wieder erlischt, noch ehe sie fertig ausgebildet war. Diese Raumladung erfordert aber eben derart viele Ionen, daß sie bei weitem nicht mehr von einem einzelnen Strahlungsquant geliefert werden können, sondern die annähernd gleichzeitige Absorption von sehr vielen erfordert.

Wenn ein Glimmrohr also auch ungeeignet ist, direkt auf einzelne Quanten zu reagieren, so ist es doch ein ausgezeichnetes Relais zur Registrierung einzelner elementarer Strahlungsprozesse in Verbindung mit dem beschriebenen Wechselstromspitzenzähler. Wenn man in einem Glimmrohr (Glimmrelais) drei Elektroden A, B und C anbringt, an zwei derselben (A und B) eine Spannung legt, die weit unterhalb der Zündspannung liegt, aber zur Aufrechterhaltung einer einmal eingeleiteten Entladung noch ausreicht, so kann diese Entladung zwischen A und B dadurch eingeleitet werden, daß man zwischen der dritten Elektrode C und einer der beiden anderen, beispielsweise B, eine „Zündentladung" übergehen läßt.

Soll nun mit Sicherheit eine Entladung zwischen A und B nicht von selbst einsetzen, aber jedesmal nach Zündung durch eine besondere Hilfsentladung, so ist es nötig, durch die Zündentladung etwa $3 \cdot 10^{-9}$ Coulomb (= 10 elst. CGS) hindurchzuschicken, damit die Hilfsentladung die Raumladung vor der gemeinsamen Kathode aufbauen kann. Wenn die Zündentladung nun durch den Spitzenzähler gespeist werden soll, so muß die gleiche Ladungsmenge also von *einer* Entladung an der Spitze zur Verfügung gestellt werden. Eben das, daß dieses von einem normalen Geigerschen Zähler nicht geleistet wird, war der Anlaß zum Bau eines Wechselspannungszählers. Die Entladung zwischen A und B kann ohne weiteres bis zu etwa 300 mA Strom führen und damit bereits größere Relais oder auch ein mechanisches Zählwerk direkt betätigen. Das Wiedererlöschen dieser Entladung kann entweder durch mechanisches Abschalten der Spannung durch ein vom Entladungsstrom selbst betätigtes Relais geschehen; bequemer aber wendet man das gleiche Prinzip zur Unterbrechung der Entladung an, wie schon beim Spitzenzähler: man betreibt auch das Glimmrelais mit einer phasengleichen Wechselspannung wie den Zähler.

5. Wir haben derartige Versuche mit einem Glimmrelais nach Fig. 4 ausgeführt. Die für zündende und zu zündende Entladung gemeinsame Kathode B ist ein großflächiger Aluminiumzylinder; die Zündelektrode C ist ein hakenförmiger Draht, der die Hauptanode A, einen geraden, fast völlig von einem Quarzrohr umschlossenen Draht gegen die Entladung abschirmt. Eine Entladung wird gezündet zwischen B und C und springt dann erst über auf A, so daß sie zwischen A und B weiterbrennt, auch dann, wenn inzwischen C spannungslos geworden ist. Liegt zwischen A und B eine Wechselspannung (380 Volt), so muß die Entladung zwischen diesen Elektroden in jeder[1]) Halbwelle durch genügend positives Potential von C neu gezündet werden. Geschieht dies nicht, so bleibt das Glimmrelais stromlos.

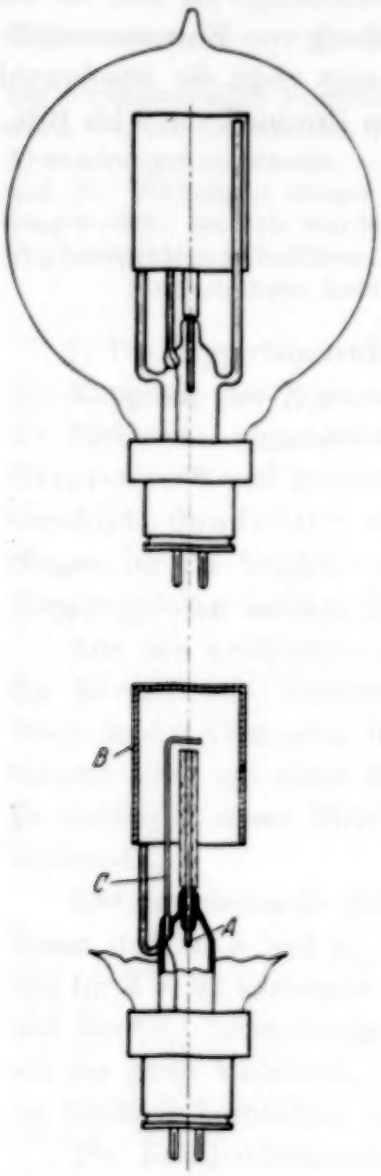


Fig. 4. Verwendetes Glimmrelais 380 Volt, ~ 250 mA.

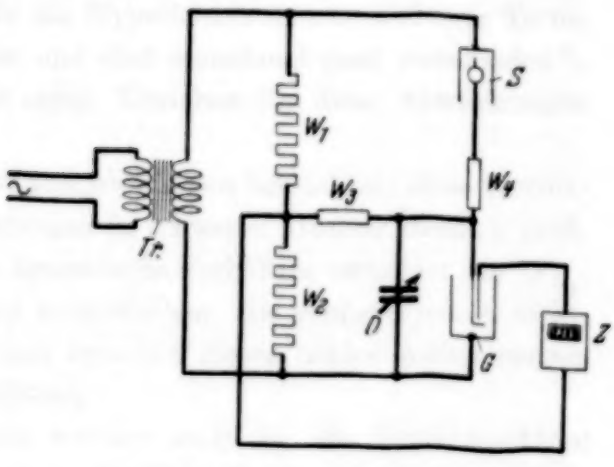


Fig. 5. Gesamtschaltung.

Das Gesamtschaltbild von Zähler, Glimmrelais, Zählwerk, Kompensationskapazität und Transformator zeigt Fig. 5. Die Anordnung arbeitete

[1]) Wegen einer ausgesprochenen Gleichrichterwirkung des Glimmrelais ist es richtiger, zu sagen: in jeder *zweiten* Halbwelle.

außerordentlich sicher, genau so wie ein *guter* Spitzenzähler der alten Form. Sie hat den großen Vorteil, ohne Verstärkerröhren mit ihrem dauernden Heizstromverbrauch mit einer wenig umfangreichen Apparatur bei nur einer einzigen Spannungsquelle, ohne Gleichrichter direkt auf ein Zählwerk zu arbeiten. Die Spannung braucht nicht gleichmäßiger zu sein, als die eines normalen Netzes, allenfalls mit Vorschaltung von Eisenwasserstoffwiderständen. Der Nachteil: Das Zählwerk zeigt nicht die Absolutzahl der einfallenden Quanten an, sondern nur einen Bruchteil von 5 bis 10%, der allerdings konstant bleibt.

Zur Theorie der Hyperfeinstruktur.

Von **Giulio Racah** in Rom.

(Eingegangen am 16. Juli 1931.)

Die experimentellen Ergebnisse über Hyperfeinstrukturen weichen manchmal stark von der Theorie ab; in dieser Mitteilung werden einige Ursachen dieser Abweichungen untersucht. — Es wurden die Relativitätskorrektionen berechnet und die Wirkungen einiger Unregelmäßigkeiten des elektrischen Kernfeldes ausgewertet; endlich wurden die Hyperfeinaufspaltungen für die Singulett-Triplettspektren in mittleren Kopplungsfällen berechnet. — Die experimentellen Abweichungen konnten trotzdem nicht erklärt werden.

1. Die Hyperfeinstrukturen der Atomspektren werden bekanntlich der Kopplung des Eigenmoments des Kernes mit dem Impulsmomente der Elektronen zugeschrieben. Mit dieser Hypothese haben Fermi[1]), Hargreaves[2]) und Breit[3]) die Hyperfeinstrukturen der Dublettspektren berechnet; Goudsmit[4]) und Breit und Doermann[5]) haben die Rechnungen für die Triplett- und kompliziertere Spektren in den extremen Kopplungsfällen untersucht.

Aus den beobachteten Hyperfeinstrukturen müßte man die Werte der Kernmomente ausrechnen können; doch stimmen die berechneten Werte in den Elementen, für die die Hyperfeinstrukturen mehrerer Terme bekannt sind, gar nicht überein und sind manchmal ganz verschieden[6]). Es werden in dieser Mitteilung einige Ursachen für diese Abweichungen untersucht.

Erstens wurden die Relativitätskorrektionen betrachtet: diese Korrektionen sind für s- und $p_{1/2}$-Elektronen in schweren Atomen ziemlich groß, und für $Z = 92$ können sie das theoretische Verhältnis zwischen den $^2P_{1/2}$- und den $^2P_{3/2}$-Aufspaltungen fast verdreifachen. Sie genügen jedoch nicht, um das große Verhältnis, das man zwischen diesen beiden Aufspaltungen im Thallium beobachtet, zu erklären.

Die Relativitätskorrektionen wurden auch für die Triplettspektren berechnet, um die Aufspaltungen in Thallium II zu untersuchen. Diese

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930.
[2]) J. Hargreaves, Proc. Roy. Soc. (A) **127**, 141, 1930.
[3]) G. Breit, Phys. Rev. **37**, 51, 1931.
[4]) S. Goudsmit, Phys. Rev. **37**, 663, 1931.
[5]) G. Breit u. F. W. Doermann, Phys. Rev. **36**, 1732, 1930.
[6]) E. Fermi, Rapports du sixième Conseil Solvay 1930; S. Goudsmit, l. c.

Aufspaltungen stimmen alle ziemlich gut miteinander überein, und auch mit jener des Grundterms des Thallium III; daraus kann jedoch nicht der Schluß gezogen werden, daß die Grundlagen der Theorie richtig sind, da die Kopplung dieser Terme mit dem Kernmomente auf die Wirkung eines einzigen Elektrons, 6 *s*, zurückzuführen ist.

Da die Relativitätskorrektionen nicht genügen, um die experimentellen Abweichungen zu erklären, wurden auch andere Ursachen untersucht.

Es könnten Unregelmäßigkeiten des elektrischen Kernfeldes auf die Hyperfeinstrukturen wirken. Eine kugelsymmetrische Unregelmäßigkeit, die aus der endlichen Kernausdehnung entstammen könnte, würde die Aufspaltungen ändern; es ist aber unwahrscheinlich, daß diese Wirkung hinreicht, die Abweichungen zu erklären.

Aus einem achsensymmetrischen elektrischen Kernfelde (das man mit einer Kernverlängerung darstellen kann) könnten auch Hyperfeinstrukturen entstehen: aus einer Verlängerung von etwa $^1/_{10}$ der Korngröße würden in den $^2P_{3/2}$-Termen Aufspaltungen von der richtigen Größenordnung auftreten, aber die Intervallregeln, die immer experimentell bestätigt wurden, sollten in diesem Falle versagen; in den $^2S_{1/2}$- und $^2P_{1/2}$-Termen würde man keine Aufspaltung erhalten. Es ist danach sehr unwahrscheinlich, daß eine solche Achsensymmetrie eine Rolle spielt.

Es wurden endlich die Aufspaltungen der Terme der Singulett-Triplettspektren in den allgemeinen Kopplungsfällen berechnet.

2. Die verschiedenen Hyperfeinstrukturkomponenten stammen aus den verschiedenen quantenmäßig erlaubten Orientierungen des Kernmoments i und des elektronischen Moments j.

Die Abstände der Komponenten vom ungestörten Term sind von der Form

$$a \cos ij, \tag{1}$$

wo $\cos ij$ den quantenmechanischen Ausdruck

$$\cos ij = \frac{f(f+1) - i(i+1) - j(j+1)}{2ij} \tag{2}$$

hat; f ist das gesamte Impulsmoment, das die Werte

$$i+j,\ i+j-1,\ \ldots,\ |i-j|$$

annehmen kann. Die gesamte Aufspaltung eines Terms ist nicht $2a$, sondern

$$\Delta = \frac{2j+1}{j} a \text{ für } j \geqq i \quad \text{oder} \quad \Delta = \frac{2i+1}{i} a \text{ für } i \geqq j. \tag{3}$$

Die in erster Näherung von Fermi für die Dublettspektren berechneten a-Werte sind

$$a = \frac{8\pi}{3} \psi^2(0)\, \mu\, \mu_0 \tag{4}$$

für die $^2S_{1/2}$-Terme, und

$$a = \frac{2l(l+1)}{j+1} \frac{\overline{1}}{r^3} \mu\, \mu_0 \tag{5}$$

für die anderen Terme; hier ist μ_0 das Bohrsche Magneton, μ das magnetische Moment des Kerns, $\psi(0)$ der Wert der normierten Eigenfunktion des Elektrons am Orte des Kerns, $\overline{1/r^3}$ der mittlere Wert von $1/r^3$. Zur Berechnung dieses letzten Wertes kann man die Formel

$$\delta = (2l+1) Z \mu_0^2 \frac{\overline{1}}{r^3} \tag{6}$$

anwenden, wo δ die Aufspaltung des betrachteten Dubletts ist; dann wird (5):

$$a = \frac{2l(l+1)}{(2l+1)(j+1)} \frac{1}{Z} \frac{\mu}{\mu_0} \delta. \tag{7}$$

Wenn man aber z. B. aus den Hyperfeinaufspaltungen des Thalliums das magnetische Moment dieses Kernes berechnen will, findet man aus den verschiedenen Termaufspaltungen ganz verschiedene Werte: die erste Ursache dieser Abweichungen, die man untersuchen kann, ist die Wirkung der Relativitätskorrektionen.

3. Die Relativitätskorrektion hat die Wirkung, daß die Hyperfeinstrukturaufspaltungen mit einem Koeffizienten multipliziert werden, der von Breit[1]) für die $1s$- und $2s$-Terme der wasserstoffähnlichen Atome berechnet wurde; auch für die optischen Terme kann man diesen Koeffizienten ziemlich einfach finden, weil die Relativitätseffekte sowie auch die Kernmomentwirkungen nur in der nächsten Nähe des Kerns merklich sind, wo die Elektronenabschirmung vernachlässigt werden kann.

Mit diesen vereinfachenden Hypothesen wurden die Diracschen Gleichungen integriert[2]), und nur weit vom Kern wurden die Eigenfunktionen auf die Schrödingerschen normiert. Aus dem Vergleich der Ergebnisse konnte man den Relativitätskorrektionskoeffizienten berechnen: es ergab sich der Koeffizient

$$\frac{4j(j+1)(j+\frac{1}{2})}{(4\varrho^2-1)\varrho}, \tag{8}$$

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **35**, 1447, 1930.
[2]) Vgl. für die Einzelheiten: G. Racah, Cim. **8**, 178, 1931.

wo

$$\varrho = \sqrt{(j+\tfrac{1}{2})^2 - \gamma^2} \tag{9}$$

mit

$$\gamma = Z\alpha = \frac{2\pi Z e^2}{hc}. \tag{9'}$$

Dieser Koeffizient hängt also von j und Z ab; wie man aus der folgenden Tabelle sieht, ist er für leichte Elemente unmerklich, wächst aber rasch mit der Atomzahl, wenn $j = \frac{1}{2}$ ist.

Auch für (6) wurde die Relativitätskorrektion berechnet und es ergab sich der Koeffizient

$$2l(l+1)\frac{\sqrt{(l+1)^2-\gamma^2}-1-\sqrt{l^2-\gamma^2}}{\gamma^2}. \tag{10}$$

In der folgenden Tabelle sind einige Werte der Koeffizienten (8) und (10) angegeben.

Atomzahl	Relativitätskorrektionen der Hyperfeinstrukturen für $j=\frac{1}{2}$	Relativitätskorrektionen der Hyperfeinstrukturen für $j=\frac{3}{2}$	Relativitätskorrektionen der elektronischen ^2P-Dublette
20	1,04	1,01	1,00
50	1,30	1,05	1,05
80	2,25	1,15	1,17
92	3,36	1,21	1,27

4. Um die Aufspaltungen des Tl I 7 s-[1]) und Tl III 6 s-Terms[2]) zu untersuchen, wurden die Eigenfunktionen nach der statistischen Methode[3]) berechnet; es ergab sich

für den Tl I 7 s-Term . . . . . $\psi^2(0) = 0{,}49 \cdot 10^{26}\,\mathrm{cm}^{-3}$,
für den Tl III 6 s-Term . . . . . $\psi^2(0) = 3{,}8 \cdot 10^{26}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

Der erste Wert ist sehr unsicher, weil der theoretische Wert des Terms stark vom experimentellen abweicht; der zweite ist viel sicherer, da die statistische Methode für Ionen[4]) immer viel besser angenäherte Resultate gibt als für neutrale Atome.

Wenn man jetzt (3), (4) und (8) anwendet, erhält man aus der Tl I 7 s-Aufspaltung

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 4\frac{8\pi}{3}\frac{0{,}49\cdot 10^{26}}{0{,}404\,hc}\mu_0^2 \cdot 2{,}81 = 4050,$$

[1]) Vgl. E. Back u. J. Wulff, ZS. f. Phys. **66**, 31, 1930.
[2]) G. Arvidson, Nature **126**, 565, 1930.
[3]) E. Fermi, in H. Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie; Leipziger Vorträge **1**, 95, 1928.
[4]) E. Fermi, Mem. R. Acc. d'Italia **1**, 158, 1930; Cim. **8**, 7, 1931.

und aus der Tl III 6 s-Aufspaltung

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 4\,\frac{8\pi}{3}\,\frac{3{,}8\cdot 10^{26}}{6{,}4\,hc}\,\mu_0^2\cdot 2{,}31 = 2000.$$

Die Dublettaufspaltung des Tl I 7 p-Dubletts ist 7792 cm^{-1}; wenn man (3), (7), (8) und (10) der $7\,^2P_{1/2}$-Aufspaltung[1]) anwendet, erhält man

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 4\,\frac{8}{9}\,\frac{1}{81}\,\frac{7792}{0{,}727}\,\frac{2{,}31}{1{,}18} = 920.$$

Diese Werte, auf deren Verhältnis die Relativitätskorrektion fast nicht eingewirkt hat, weil alle aus Termen mit $j = \frac{1}{2}$ erhalten wurden, stimmen gar nicht zusammen; da aber die ersten zwei Werte durch eine statistische Rechnung erhalten wurden, könnte man noch zweifeln, ob die Ursache der Abweichungen in der Theorie oder in der statistischen Rechnung liegt. Wenn man jedoch den $7\,^2P_{3/2}$-Term untersucht, so sieht man, daß die Theorie nicht richtig sein kann: aus (3) und (7) würde man

$$\Delta(7\,^2P_{3/2}) = \tfrac{2}{5}\,\Delta(7\,^2P_{1/2}) = 0{,}29\ cm^{-1}$$

erwarten; mit den Relativitätskorrektionen für Thallium geht das schon in

$$\Delta(7\,^2P_{3/2}) = 0{,}145\ cm^{-1}$$

über; nun ist die $7\,^2P_{3/2}$-Aufspaltung zwar nicht sicher bekannt, da Wulff[2]) $0{,}04 \pm 0{,}01\ cm^{-1}$ und Schüler und Keyston[3]) etwa $0{,}008\ cm^{-1}$ angeben; man kann aber sicher sagen, daß diese Aufspaltung viel kleiner ist, als man sie theoretisch erwarten sollte.

5. In den Spektren der Atome mit zwei Valenzelektronen ist der Sachverhalt etwas komplizierter. Wenn ein Elektron sich in einem s-Zustand und das andere in einem Zustand mit der azimutalen Quantenzahl l befindet, so hat man in bekannter Weise vier Terme, die man üblicherweise mit ^1L_l, $^3L_{l+1}$, ^3L_l, $^3L_{l-1}$ bezeichnet.

Für den $^3L_{l+1}$-Term ist, wie Breit und Doermann und Goudsmit gezeigt haben,

$$a(^3L_{l+1}) = a(^2S_{1/2}) + a\left(^2L_{l+\frac{1}{2}}\right) = \left\{\frac{8\pi}{3}\,\psi_s^2(0) + \frac{4\,l(l+1)}{2\,l+3}\,\overline{\frac{1}{r_l^3}}\right\}\mu\,\mu_0 \qquad (11)$$

[1]) Vgl. E. Back u. J. Wulff, l. c.
[2]) J. Wulff, ZS. f. Phys. 1931.
[3]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.

und für den $^3L_{l-1}$-Term

$$a(^3L_{l-1}) = -\frac{l-1}{l}\,a(^3S_{1/2}) + \frac{(2l+1)(l-1)}{l(2l-1)}\,a(^3L_{l-\frac{1}{2}})$$
$$= \left\{-\frac{l-1}{l}\,\frac{8\pi}{3}\,\psi_s^2(0) + \frac{4(l^2-1)}{2l-1}\,\overline{\frac{1}{r_l^3}}\right\}\mu\mu_0. \tag{12}$$

Um in diese Koeffizienten die Relativitätskorrektionen einzuführen, genügt es also, auf den a-Koeffizienten der Dublettspektren diese Korrektionen anzuwenden.

In den ^3L_l- und ^1L_l-Termen hängen die a-Koeffizienten von der Art der Kopplung ab. Wie in Ziffer 9 gezeigt werden wird, sind sie im allgemeinen

$$\left.\begin{aligned} a(^3L_l) &= \left\{\left(\frac{\alpha^2}{l+1} + 2\alpha\beta\sqrt{\frac{l}{l+1}}\right)\frac{8\pi}{3}\,\psi_s^2(0)\right. \\ &\qquad \left. + \left(2l + 2\alpha\beta\sqrt{\frac{l}{l+1}}\right)\overline{\frac{1}{r_l^3}}\right\}\mu\mu_0, \\ a(^1L_l) &= \left\{\left(\frac{\beta^2}{l+1} - 2\alpha\beta\sqrt{\frac{l}{l+1}}\right)\frac{8\pi}{3}\,\psi_s^2(0)\right. \\ &\qquad \left. + \left(2l - 2\alpha\beta\sqrt{\frac{l}{l+1}}\right)\overline{\frac{1}{r_l^3}}\right\}\mu\mu_0, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

wo $\beta = \sqrt{1-\alpha^2}$ und α ein Parameter ist, der von der Art der Kopplung abhängt und aus der relativen Lage der vier Terme, oder besser aus den g-Faktoren berechnet werden kann. In der Russell-Saunders-Kopplung ist $\alpha = 1$, in der (jj)-Kopplung ist $\alpha = \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}}$.

In der (jj)-Kopplung darf man immer die Relativitätskorrektionskoeffizienten für die Dublette anwenden; liegt aber der Fall der Russell-Saunders-Kopplung vor, so kann man nicht sagen, was für eine Relativitätskorrektion man auf den Teil anwenden muß, der vom l-Elektron herrührt, weil diese Korrektion wesentlich von j abhängt, und j diesmal keine Quantenzahl ist. Man muß jedoch beachten, daß der größte Teil der Aufspaltung aus der Wirkung des s-Elektrons herrührt, so daß man die Relativitätskorrektionen nur für dieses Elektron zu berücksichtigen braucht.

6. Um die Messungen von Schüler und Keyston[1]) über Thallium II zu untersuchen, kann man aber (13) nicht benutzen, da die relativen Lagen der Terme der Houstonschen Relation sehr schlecht genügen und die

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, l. c.

g-Faktoren nicht bekannt sind. Für die Terme in mittleren Kopplungsfällen kann man deswegen nur die Goudsmitsche Formel

$$a(^3L_l) + a(^1L_l) = \left\{ \frac{1}{l+1} \cdot \frac{8\pi}{3} \psi_s^2(0) + 4l \overline{\frac{1}{r_l^3}} \right\} \mu \mu_0 \qquad (14)$$

anwenden, die in jedem Kopplungsfall gilt.

Die s-Eigenfunktionen des Tl II konnten nach der statistischen Methode in viel besserer Annäherung als für Tl I berechnet werden; es ergab sich

für das 6 s-Elektron . . . . . $\psi^2(0) = 2{,}8 \cdot 10^{26}\,\mathrm{cm}^{-3}$,
für das 7 s-Elektron . . . . . $\psi^2(0) = 0{,}44 \cdot 10^{26}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

Den Relativitätskorrektionen wurde nur für die s-Elektronen Rechnung getragen; da

$$\frac{8\pi}{3} \frac{\mu_0^2}{hc} \psi_{6s}^2(0) \cdot 2{,}31 = 2340\,\mathrm{cm}^{-1},$$

$$\frac{8\pi}{3} \frac{\mu_0^2}{hc} \psi_{7s}^2(0) \cdot 2{,}31 = 370\,\mathrm{cm}^{-1},$$

erhielt man aus den verschiedenen Termaufspaltungen

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 3 \frac{2340 + 370}{\Delta(7\,^3S_1)} = 1625,$$

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 3 \frac{-1170 + 6}{\Delta(6\,^3D_1)} = 1650,$$

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{5}{2} \frac{780 + 12}{\Delta(6\,^3D_2) + \Delta(6\,^1D_2)} = 1425,$$

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{5}{2} \frac{2340 + 18}{\Delta(7\,^3P_2)} = 1700,$$

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{5}{2} \frac{-1560 + 0}{\Delta(5\,^3F_2)} = 1575,$$

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{7}{3} \frac{585 + 0}{\Delta(5\,^3F_3) + \Delta(5\,^1F_3)} = 1700.$$

Diese Werte stimmen ziemlich gut überein und entfernen sich auch nicht sehr weit von dem Werte, den man aus der $6\,^2S_{1/2}$-Aufspaltung im Tl III erhalten hat. Das zeigt jedoch nur, daß die Hyperfeinstrukturen den Kosinusregeln nicht nur in den Multiplettverhältnissen, sondern auch in den komplizierteren Kopplungsfällen genügen.

Die Kopplungen der verschiedenen Elektronen stimmen jedoch gar nicht mit den theoretischen Werten überein; es wurde deswegen untersucht, ob es andere Ursachen gibt, die auf die Hyperfeinstrukturen wirken können.

7. Eine Korrektion kann von einem endlichen Kernradius herrühren, da das Feld im Innern des Kernes kein Coulombsches ist; man weiß aber noch zu wenig über die inneren Kernfelder, um diese Korrektion ausrechnen zu können. Man kann aber trotzdem versuchen, ihre Größenordnung auszuwerten, indem man das Kernfeld in einer sehr groben Form schematisiert, und annimmt, daß das Potential für Entfernungen größer als r_0 ein Coulombsches ist und gleich Ze/r_0 für $r \leqq r_0$ bleibt; man findet so ein Korrektionsglied, das zeigt, wie die Größenordnung dieser Korrektionen vom Kernradius abhängt; es würde sich für diese Größenordnung

$$\left(\frac{r_0}{a_1/Z}\right)^{2\varrho-1} \Delta \tag{15}$$

ergeben, wo a_1 der erste Bohrsche Wasserstoffradius (0,53 Å) ist.

Für $r_0 = 10^{-12}$ cm und $Z = 92$ ist dies Glied etwa $^1/_7\,\Delta$; es scheint also, daß diese Korrektion nicht hinreicht, um die gefundenen Abweichungen zu erklären.

8. Da die Theorie der magnetischen Momente der Atomkerne die experimentellen Ergebnisse nicht erklären kann, wurde auch untersucht, ob Hyperfeinstrukturen entstehen können, wenn das elektrische Kernfeld achsen- statt kugelsymmetrisch ist, nämlich, wenn die potentielle Energie U nicht nur vom Radius r, sondern auch vom Winkel χ zwischen Radius und Kernmoment abhängt.

Wenn man U in eine Reihe

$$U(r,\chi) = U_0(r) + U_1(r)\cos\chi + U_2(r)\cos^2\chi + U_3(r)\cos^3\chi + \cdots \tag{16}$$

entwickeln kann, ist das wichtigste Glied für Hyperfeinstrukturen $U_2(r)\cos^2\chi$, weil die Glieder mit ungeraden Potenzen von $\cos\chi$ wegen der Symmetrie des mechanischen Kernmoments gleich Null sein müssen.

Dies Glied bringt keine Aufspaltungen in den Termen mit $j = \frac{1}{2}$, da das elektronische Moment sich nur parallel oder antiparallel zum Kernmoment orientieren kann, und ein quadratisches Glied wird in den beiden Fällen gleich wirken und nur eine Verschiebung von

$$\tfrac{1}{8}\,\overline{U_2(r)}$$

erzeugen. In derselben Weise hat man keine Aufspaltung, wenn $i = \frac{1}{2}$ ist[1]).

[1]) Vgl. E. Fermi, Rapports du sixième Conseil Solvay, 1930.

Ein $^2P_{3/2}$-Term spaltet sich dagegen in drei Komponenten auf, wenn $i = 1$, und in vier, wenn $i > 1$ ist. In diesem letzteren Falle sind die Abstände der vier Komponenten vom ungestörten Term:

$$\left(1 + \frac{1}{i+1}\right)\frac{\overline{U_2(r)}}{5}, \quad \left(\frac{7}{3} + \frac{1}{i+1} - \frac{1}{i(i+1)}\right)\frac{\overline{U_2(r)}}{5},$$

$$\left(\frac{7}{3} - \frac{1}{i} - \frac{1}{i(i+1)}\right)\frac{\overline{U_2(r)}}{5}, \quad \left(1 - \frac{1}{i}\right)\frac{\overline{U_2(r)}}{5}$$

mit den statistischen Gewichten

$$2(i+2), \quad 2(i+1), \quad 2i, \quad 2(i-1).$$

Für $i = 1$ fehlt die letzte, für $i = \frac{1}{2}$ fehlen die beiden letzten dieser vier Komponenten, und fallen die anderen beiden zusammen.

Diese Ergebnisse sind mit den gewöhnlichen Intervallregeln nicht im Einklang, da die Kopplungsenergie nicht dem Produkt (i, j) proportional ist, sondern in komplizierterer Weise vom Winkel zwischen den beiden Momenten abhängt.

Die Größenordnung dieser Aufspaltungen hängt von $U_2(r)$ ab. Aus einer Verlängerung des Kerns, die man als eine Spaltung in zwei gleiche, um ε von der Mitte entfernte Teile schematisieren kann, würde man

$$U_2(r) = \frac{3}{2} Z e^2 \varepsilon^2 \frac{1}{r^3}$$

erhalten. Aus (6) findet man dann:

$$\overline{U_2(r)} = 1{,}35 \cdot 10^{21} \varepsilon^2 \delta.$$

Wenn man $\varepsilon = 10^{-13}$ cm annimmt, so erhält man

$$\overline{U_2(r)} = 1{,}35 \cdot 10^{-5} \delta, \tag{17}$$

was die richtige Größenordnung der Hyperfeinstrukturen ist.

Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß eine solche Ursache auf die Hyperfeinstrukturen mitwirkt, weil die Intervallregeln bei den Hyperfeinstrukturen sehr genau befriedigt sind.

9. In diesem letzten Teil werden die Formeln (13) kurz abgeleitet.

Für Atome mit zwei Valenzelektronen entsprechen im Grenzfalle der Russell-Saunders-Kopplung, den Triplettermen drei Reihen von Eigenfunktionen, ψ_m^{l+1}, ψ_m^l, ψ_m^{l-1}, die antisymmetrisch in den Ortskoordinaten der beiden Elektronen sind, und den Singulettermen eine vierte Reihe von Eigenfunktionen $\overline{\psi}_m^l$, die symmetrisch sind.

Wenn aber die Spin-Bahn-Kopplung nicht mehr vernachlässigt werden kann, sind die Eigenfunktionen nullter Näherung nicht mehr dieselben,

weil die Energiematrix, wie Houston[1]) gezeigt hat, nicht diagonale Terme enthält, die dieser Kopplung proportional sind. Und zwar bleiben die ψ_m^{l+1} und die ψ_m^{l-1} unverändert; ψ_m^l und $\bar{\psi}_m^l$ transformieren sich orthogonal.

Die Eigenfunktionen des ${}^3L_l$-Terms werden deswegen

$$\alpha\,\psi_m^l - \beta\,\bar{\psi}_m^l \tag{18}$$

und die des ${}^1L_l$-Terms

$$\beta\,\psi_m^l + \alpha\,\bar{\psi}_m^l \tag{18'}$$

mit

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1.$$

Houston hat α und β nicht berechnet, da er nur die Eigenwerte und die g-Faktoren suchte; man kann sie aber mit Hilfe seiner Matrizen aus den relativen Lagen der Terme, oder besser aus den g-Faktoren erhalten.

Aus den Lagen der Terme findet man

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{4\,l\,(l+1)\,\Delta_3^2}{(2\,l+1)^2\,\Delta_1^2}}}, \\ \beta &= \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{4\,l\,(l+1)\,\Delta_3^2}{(2\,l+1)^2\,\Delta_1^2}}}; \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

hier ist Δ_3 die gesamte Aufspaltung des Tripletts $({}^3L_{l-1} - {}^3L_{l+1})$, und Δ_1 der Unterschied zwischen dem mittleren Tripletterm und dem Singulettterm $({}^3L_l - {}^1L_l)$. Diese Formeln gelten aber angenähert und dürfen nur dann richtig werden, falls die relativen Lagen der Terme die Houstonsche Relation befriedigen; diese Relation ist jedoch manchmal nur sehr grob angenähert[2]) gültig.

Viel zuverlässiger sind die Ausdrücke für α und β als Funktionen der g-Faktoren; wenn g_3 der g-Faktor vom ${}^3L_l$-, und g_1 der vom ${}^1L_l$-Term ist, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{l\,(l+1)\,(g_3 - 1)}, \\ \beta &= \sqrt{l\,(l+1)\,(g_1 - 1)}, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Diese Ausdrücke gelten in derselben Annäherung wie die Summenregel

$$g_1 + g_3 = 2 + \frac{1}{l\,(l+1)}.$$

---

[1]) W. V. Houston, Phys. Rev. **33**, 299, 1929.
[2]) E. U. Condon u. G. H. Shortley, Phys. Rev. **35**, 1342, 1930.

Wenn die Spin-Bahn-Kopplung wächst, geht man stetig von der Russell-Saunders- in die (jj)-Kopplung über: der $ls\,{}^1L_l$- wird ein $l_{l+1/2}\,s\,L_l$-, und der $ls\,{}^3L_l$- ein $l_{l-1/2}\,s\,L_l$-Term; im (jj)-Grenzfalle ist

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}},\\ \beta &= \sqrt{\frac{l}{2l+1}}.\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die a-Koeffizienten der Hyperfeinstruktur haben im allgemeinen den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned}a\,({}^3L_l) &= p\alpha^2 - q\alpha\beta + r\beta^2,\\ a\,({}^1L_l) &= p\beta^2 + q\alpha\beta + r\alpha^2.\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Da in der Russell-Saunders-Kopplung $\alpha = 1$, $\beta = 0$ ist, erhält man aus den Breitschen[1]) Formeln

$$\left.\begin{aligned}p &= \left\{\frac{1}{l+1}\,\frac{8\pi}{3}\,\psi_s^2(0) + 2l\,\overline{\frac{1}{r_l^3}}\right\}\mu\mu_0,\\ r &= 2l\,\overline{\frac{1}{r_l^3}}\,\mu\mu_0.\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

In der (jj)-Kopplung erhält man nach den Goudsmitschen Methoden

$$a\,(l_{l-1/2}\,s\,L_l) = a\,({}^2S_{1/2}) + a\,({}^2L_{l-1/2}) = \left\{\frac{8\pi}{3}\,\psi_s^2(0) + \frac{4l(l+1)}{2l+1}\,\overline{\frac{1}{r_l^3}}\right\}\mu\mu_0. \tag{24}$$

Wenn man in die erste Gleichung (22) die Beziehungen (21), (23) und (24) einführt, erhält man

$$q = -\left\{2\sqrt{\frac{l}{l+1}}\,\frac{8\pi}{3}\,\psi_s^2(0) + 2\sqrt{\frac{l}{l+1}}\,\overline{\frac{1}{r_l^3}}\right\}\mu\mu_0, \tag{25}$$

und wenn man jetzt (23) und (25) in (22) einsetzt, erhält man die Formeln (13).

Herrn Prof. E. Fermi möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Ratschläge bei ihrer Ausführung herzlich danken.

[1]) G. Breit u. F. W. Doermann, l. c. Gl. (47′).

Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper.

(I. Mitteilung.)

Von **L. v. Hámos** und **P. A. Thiessen** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1931.)

Problemstellung. Der Zusammenhang zwischen elastischem Zustand und magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Stoffe ist durch Arbeiten der letzten Jahre weitgehend geklärt worden[1]). Man hatte im wesentlichen die durch wohldefinierte mechanische Verzerrungen des Materials hervorgerufene Veränderung der Magnetisierungskurve studiert und die Ergebnisse theoretisch mit der Erscheinung der Magnetostriktion in Zusammenhang gebracht.

Aus diesen Erfahrungen folgt, daß ein ferromagnetisches Material gewöhnlich aus Bezirken verschiedenen magnetischen Zustandes zusammengesetzt sein sollte. Denn im allgemeinen enthält ein Stoff Gebiete verschiedenen Spannungszustandes, die alle ihre individuellen Magnetisierungskurven besitzen. Wir haben uns das Problem gestellt, diese Bezirke verschiedenen ferromagnetischen Zustandes sichtbar zu machen.

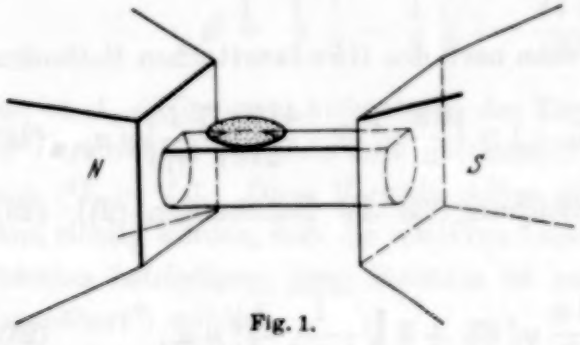


Fig. 1.

Versuchsmethode. Die Versuchsmethode war denkbar einfach. Ein Stäbchen des zu untersuchenden Materials wurde seitlich angeschliffen[2]), poliert und dann zwischen die Pole eines Elektromagneten gelegt (siehe Fig. 1). Dann wird ein Tropfen einer sehr feinen Suspension eines ferromagnetischen Stoffes auf die Schlifffläche gebracht. Die ferromagnetischen Partikeln dieser Suspension setzen sich ziemlich rasch auf der magnetischen Unterlage ab. Ist dabei die Magnetisierbarkeit der einzelnen Gebiete des Stoffes verschieden, so ändert sich auch die magnetische Wirkung auf die suspendierten Teilchen unmittelbar über dem Schliff von

[1]) Vgl. z. B. F. Preisach, Ann. d. Phys. (5) **3**, 737, 1929; R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930, Nr. 3/4.

[2]) Auf vollkommenen Planschliff braucht im vorliegenden Falle kein besonderer Wert gelegt zu werden.

Gebiet zu Gebiet. In diesem Falle erfolgt die Ablagerung abweichend vom normalen Kraftlinienverlauf, also nicht stetig, sondern entsprechend den mehr oder minder stark magnetisierten Gebieten treten scharf begrenzte Inseln des Sedimentes auf.

Es ist zu bemerken, daß diese Elementarerscheinung an bestimmte, allerdings sehr häufig vorliegende Bedingungen geknüpft ist. Sie ist insbesondere stets nur bei unvollkommener Sättigung in prägnanter Weise zu erwarten. Denn bei vollständiger Sättigung ist das Gesamtfeld so stark und demgemäß die Belegung der Schliffläche mit dem sedimentierten Material allenthalben so dicht, daß die feinen Unterschiede in der Magnetisierbarkeit benachbarter Bezirke des Materials nicht mehr als Unterschiede in der Dichte des Sedimentes wahrnehmbar sind.

Versuche. Gut beobachtbar war der oben beschriebene Effekt an einem Stäbchen von Elektrolyteisen, das durch festes Einspannen in einen Schraubstock etwas verformt wurde. Als Suspension wurde pyrophores Eisen in Alkohol benutzt.

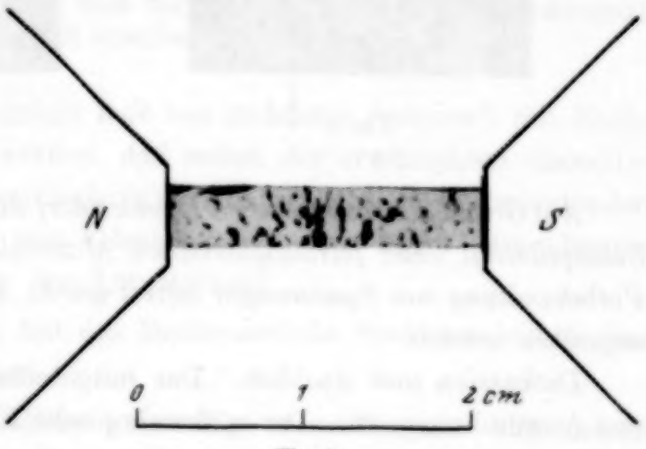


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt die Sedimentstruktur bei etwa 1,5facher Vergrößerung. Entfernt man bei aufrecht erhaltenem Magnetfelde und bei unveränderter Einspannung des Probestückes das Sediment von der Schliffläche, so erscheinen bei erneuter Sedimentierung die Inseln des Niederschlags stets an den gleichen Stellen und stets mit gleichen Grenzen. Bei veränderter Einspannung des Materials oder bei veränderter Feldstärke wird, wie leicht einzusehen ist, die Begrenzung der Sedimentinseln ebenfalls geändert.

Um Aufschluß zu erhalten über die Beziehung der Sedimentengrenzen zu den Kristallitengrenzen wurde der Anschliff zunächst geätzt. Fig. 3 zeigt das Bild des geätzten Schliffes bei etwa 10facher Vergrößerung. Auf diesen geätzten Schliff wurde dann im Magnetfelde wieder fein verteiltes Eisen niedergeschlagen. Die dabei beobachtete Erscheinung ist in Fig. 4 dargestellt. Die Vergrößerung ist die gleiche wie in Fig. 3; auch das abgebildete Flächenstück ist in beiden Fällen das gleiche. In Fig. 4 sind außer den Sedimentinseln auch die Kristallitengrenzen zu erkennen. Man

erkennt aus Fig. 4 und ebenso durch einen Vergleich[1]) der Fig. 3 und 4 ohne weiteres, daß die Grenzen der Sedimente und der Kristalliten nicht zusammenfallen. Danach liegt die Vermutung nahe, daß Gebiete verschiedenen mechanischen Spannungszustandes in dieser Weise sichtbar gemacht worden sind. Diese Auffassung kann durch eine weitere Beobachtung gestützt werden. Diese bestand in einem Ausbleiben des Effektes nach dem Ausgleich der inneren Spannungen des Materials durch Tempern.

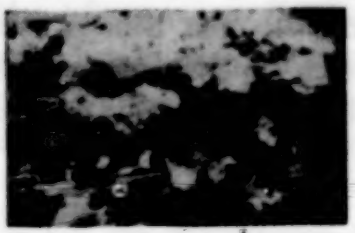


Fig. 3. *a*

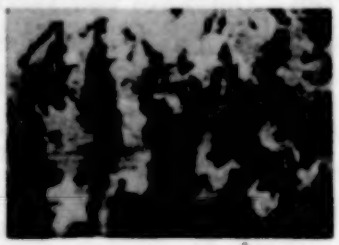


Fig. 4. *a*

Auf Grund des beschriebenen Effektes darf die auf übliche Weise bestimmte Suszeptibilität eines ferromagnetischen Materials, das nicht durch besondere Vorbehandlung von Spannungen befreit wurde, lediglich als grober Mittelwert angesehen werden.

Diskussion und Ausblick. Das mitgeteilte Verfahren läßt eine Reihe von Anwendungen zu. Der makroskopische Effekt eignet sich als Demonstrationsversuch zur Erläuterung der magnetischen Verhältnisse in Polykristallen. Darüber hinaus kann die Beobachtung durch entsprechende Einrichtungen ins mikroskopische Gebiet ausgedehnt werden. Wir möchten erwähnen, daß bei magnetisch anisotropem Material, wie z. B. bei Kobalt, der Effekt auch bei vollständig spannungsfreien Stücken auftreten muß, entsprechend der verschiedenartigen Orientierung der einzelnen Kristallite. Bei Eisen und Nickel kann der mechanische Spannungszustand auf Grund der Sedimentierungsfiguren ermittelt werden.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie und II. Phys. Institut der Universität, Juli 1931.

[1]) Der Vergleich der Fig. 3 und 4 kann leicht erfolgen, da auf beiden Bildern charakteristische identische Kristallitenfiguren auftreten, wie z. B. das polygonale Flächenstück *a* in Fig. 3 und 4.

Zur Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Ionenlösungen.

Von **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1931.)

Bei der Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten macht sich unter Umständen das kontinuierliche Spektrum störend geltend. Doch gelingt es, Kupferstrahlung genügend zu monochromatisieren durch Verwendung eines Nickelfilters und von Spannungen unterhalb 15 kV. Die Ergebnisse einer früheren Arbeit werden in dieser Hinsicht teils korrigiert (aliphatische Verbindungen), teils bestätigt und erweitert (Ionenlösungen).

§ 1. Es ist schon vor einiger Zeit von mehreren Autoren[1]) mit Nachdruck darauf hingewiesen worden, daß neben der erwünschten charakteristischen Strahlung das kontinuierliche Röntgenlicht einen bedeutenden Beitrag zum Beugungsbild von Flüssigkeiten liefern kann. Dies beruht hauptsächlich auf folgenden drei Umständen:

1. Bei hoher Spannung hat das kontinuierliche Spektrum ein starkes Maximum bei kurzen Wellen.

2. Im Präparat wird diese kurzwellige Strahlung im allgemeinen weniger stark absorbiert als die charakteristische Strahlung.

3. Für Wellenlängen unterhalb der Bromkante ist bekanntlich die photographische Platte in erhöhtem Maße empfindlich.

Um dem Einfluß dieses Effektes auf meine früheren Messungen[2]) nachzugehen, habe ich das Spektrum der damals benutzten Röhre mit Kupferantikathode bei verschiedenen Spannungen mit und ohne Nickelfilter aufgenommen. Einige Photometerkurven sind in Fig. 1 reproduziert. Hieraus ist ersichtlich:

1. Bei Spannungen unterhalb 15 kV wird das kurzwellige kontinuierliche Spektrum durch das Filter befriedigend eliminiert. Man halte sich hierbei vor Augen, daß die Cu $K\alpha$-Linie eine relativ viel größere Intensität hat, als durch die Höhe in der Figur ausgedrückt wird (die obere horizontale Linie entspricht einer unendlich großen Intensität).

---

[1]) H. H. Meyer, Ann. d. Phys. **5**, 701, 1930; J. J. Trillat, ZS. f. Phys. **64**, 191, 1930.

[2]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **56**, 617, 1929.

2. Bei höheren Spannungen wird das kontinuierliche Spektrum namentlich unterhalb 0,9 Å (Bromkante) durch das Filter nicht mehr genügend unterdrückt.

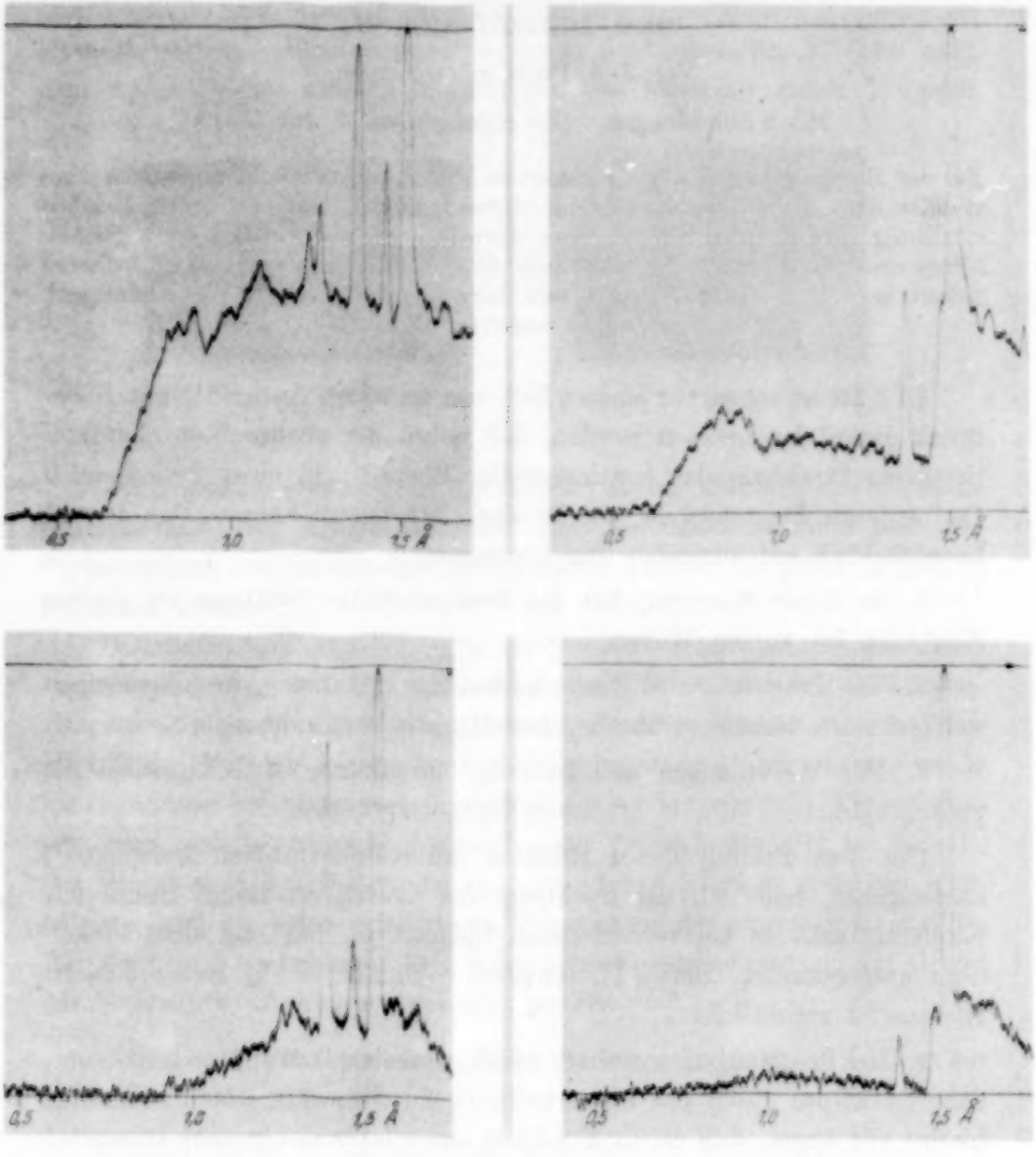


Fig. 1.
Das Spektrum der Röhre bei 20 kV (oben) und 14 kV (unten), links ohne Filter, rechts mit Ni-Filter. Man sieht Cu- und W-Linien, die Ni-Kante und oben die umgekehrte Br-Kante der Emulsion.

Diese letztgenannte Störung wird nun wieder größtenteils kompensiert, wenn man ein Präparat untersucht, das in der Nähe von 0,9 Å selektiv

absorbiert. Dies ist z. B. der Fall bei *Bromverbindungen* und *Quecksilber*. Die hierauf bezüglichen Ergebnisse der früheren[1]) Arbeit sind hierdurch *frei von der Störung durch das kontinuierliche Spektrum.*

In einigen anderen Fällen jedoch, nämlich bei *Wasser*, *Fettsäuren* und *Jodverbindungen* hat eine Wiederholung der Versuche bei niedrigerer Spannung gezeigt, daß *die früher gefundene*[1]) *Schwärzung unterhalb des Hauptmaximums nicht reell ist, sondern größtenteils von der kontinuierlichen Strahlung herrührt.* Dies stimmt überein mit dem Befund anderer Autoren[2]) und entspricht auch besser den theoretischen Erwartungen: der gefundene[1]) Unterschied zwischen Lösungen von Jodionen und Bromionen wird geringer; die für Wasser und Jodverbindungen früher[1]) ad hoc ersonnene Hypothese über den Einfluß der assoziativen Kräfte fällt fort; andererseits bildet das damals[1]) schon konstatierte Fehlen eines inneren Maximums bei den aliphatischen Dibromiden keinen Ausnahmefall mehr, sondern die Regel für aliphatische Verbindungen, so daß für die Annahme[3]) einer Orientierung und Anordnung dieser Moleküle in parallelen Schichten kein Grund mehr vorliegt.

§ 2. Es wurde weiter mit Spannungen unterhalb 15 kV das Material über die Beugung bei kleinen Winkeln in *Ionenlösungen* etwas erweitert. Diese Messungen sind übrigens vorläufig noch nicht quantitativ, sondern sollen nur zur Orientierung über diesen merkwürdigen Gegenstand dienen. Die früheren Ergebnisse wurden hierbei im allgemeinen[4]) bestätigt: Bei den typischen Ionenlösungen ist die Intensität bei kleinen Winkeln geringer als bei etwas größeren. Bei noch größeren Winkeln fällt die Intensität natürlich wieder ab (Fig. 2, obere Kurve). Zum Überblick über die Unterschiede zwischen den untersuchten Substanzen ordnen wir diese in folgender Reihe an: Wasser, KCl gesättigt, LiBr gesättigt, NaBr gesättigt, LiBr 5fach verdünnt (d. h. mit dem 5fachen Volumen Wasser), NaBr 5fach verdünnt, LiJ gesättigt, LiJ 6fach verdünnt, $SrBr_2$ gesättigt, $SrBr_2$ 6fach verdünnt, $BaCl_2$ gesättigt, $AgNO_3$ gesättigt, $AgNO_3$ 6fach verdünnt, Pb-Acetat gesättigt. In dieser Reihenfolge wird die Einsenkung bei kleinen Winkeln allmählich weniger ausgeprägt[5]), um schließlich bei

---

[1]) J. A. Prins, l. c.

[2]) H. H. Meyer, l. c.; J. J. Trillat, l. c.; C. M. Sogani, Ind. Journ. of Phys. **1**, 1927.

[3]) G. W. Stewart, u. a., Phys. Rev. **31**, **32**, 1928.

[4]) Die Schwärzung bei kleinen Winkeln bei *verdünntem* LiCl (l. c., Fig. 20) war natürlich ebensowenig reell wie bei Wasser.

[5]) Auch die Lage des Maximums ist natürlich für die verschiedenen Fälle etwas verschieden.

$AgNO_3$ und Pb-Acetat in einen Anstieg überzugehen, wie dies auch bei organischen Lösungen schwerer Substanzen schon früher konstatiert wurde.

Die beiden ersten Fälle (H_2O, KCl) sind nur der Vollständigkeit halber angeführt. Theoretisch kann man mit KCl natürlich wenig anfangen, weil in diesem Falle die Streuung des Lösungsmittels gegenüber der der gelösten Ionen nicht zu vernachlässigen ist (dasselbe gilt mehr oder weniger auch für die *verdünnten* Bromidlösungen). In den anderen Fällen dagegen

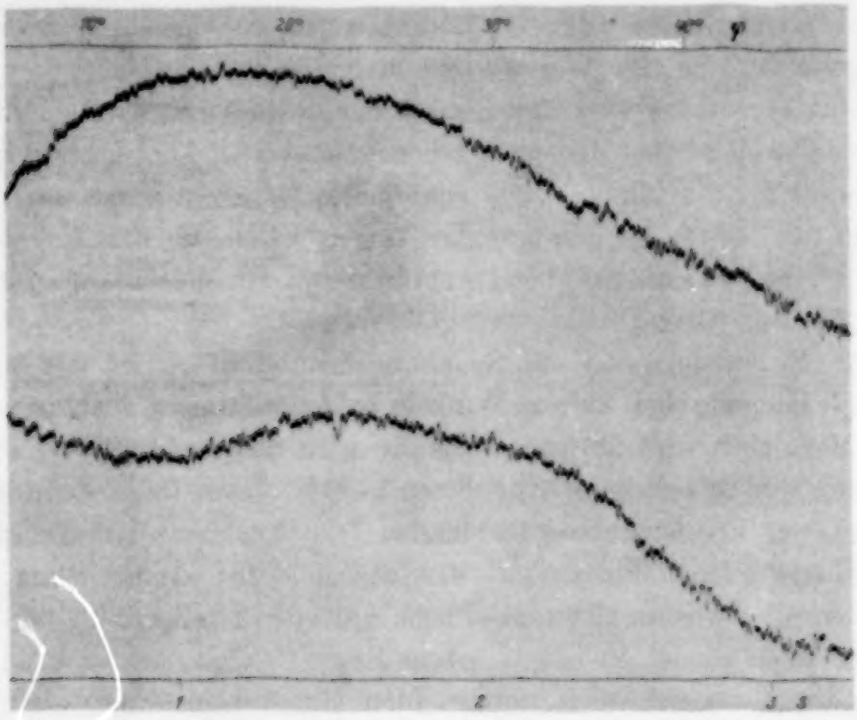


Fig. 2.

Das Beugungsbild (Photometerkurven) von gesättigter LiJ-Lösung (oben) und gesättigter Pb-Acetatlösung (unten). Kupferantikathode, 15 kV, 15 mA, 6 bzw. 8 Stunden exponiert. Einfallswinkel $1^1/_2{}^0$. Die obere Skale gibt den Beugungswinkel φ, die untere die Größe $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{1}{2}\varphi$. Die Kurven sind in vertikaler Richtung verschoben worden. In Wirklichkeit ist die Höhe des Maximums für beide ungefähr gleich und die Höhe ganz rechts für beide ungefähr halb so groß wie im Maximum.

wird das Beugungsbild hauptsächlich durch die Verteilung der schweren Bestandteile verursacht. Hierbei scheint mir nur der Unterschied zwischen den letzten Gliedern und den anderen (siehe Fig. 2) wichtig. Es wäre allerdings an die Möglichkeit zu denken, daß der Anstieg bei kleinen Winkeln bei $AgNO_3$ und Pb-Acetat nicht durch die eigentliche Lösung, sondern z. B. durch etwa ausgeschiedenes kolloides Metall vorgetäuscht wird. Um diesem vorzubeugen, war immer etwas Säure in Überschuß zugesetzt.

Obendrein zeigen alte Lösungen dasselbe Bild wie frische. Auch wäre es möglich, daß der Anstieg bei kleinen Winkeln durch Totalreflexion des Primärstrahles und nachfolgende Streuung am Rande der Auffangblende verursacht wurde. Deshalb wurde die Auffangblende etwas breiter gemacht. Hierdurch änderte sich jedoch nichts an der Erscheinung. Ich möchte also den Anstieg bei kleinen Winkeln in diesen beiden Fällen als reell betrachten und ich meine, daß sich dieser Unterschied mit den vorhergehenden vielleicht theoretisch so verstehen läßt, daß die zwei letzten Lösungen sich mehr wie Molekküllösungen verhalten, als wie typische Ionenlösungen, und sich also einigermaßen den organischen Lösungen nähern.

Was die theoretische Erklärung der Einsenkung bei kleinen Winkeln bei den typischen Ionenlösungen betrifft, so möchte ich im wesentlichen an der früheren Auffassung festhalten: Die Erscheinung bedeutet, daß die Ionen in der Lösung regelmäßiger angeordnet sind, als nach dem geometrischen Spielraum zu erwarten wäre. Doch möchte ich nicht daran festhalten, die Erscheinung rechnerisch durch die Debyesche Theorie der *verdünnten* Lösungen zu erklären. Denn diese würde bei gleich schwerem Kation und Anion keinen derartigen Effekt ergeben, während es nach den mitgeteilten Ergebnissen den Anschein hat, als ob hier experimentell wohl etwas vorhanden ist. Um dies näher zu prüfen, sollen die Untersuchungen mit RbBr fortgesetzt werden.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium d. Rijks-Universiteit, Juli 1931.

Beiträge zu den Versuchen, den Starkeffekt in Bandenspektren experimentell nachzuweisen.

Von **Börje Svensson** in Lund.

(Eingegangen am 8. Juli 1931.)

Es wird über einige Versuche, den Starkeffekt bei den vier CO-Banden λ 4835, λ 4511, λ 4393 und λ 4123 nach der Lo Surdoschen Methode nachzuweisen, berichtet. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen zeigen die Banden keine nachweisbaren Aufspaltungen oder Verschiebungen.

Beobachtungen über den Starkeffekt haben bisher fast ausschließlich die Atomspektren berührt. Dies hängt teils davon ab, daß es leichter ist, ein solches Spektrum bei hohen elektrischen Feldstärken zu erhalten, und teils, daß die Erklärung durch die Wirkung des elektrischen Feldes vollständiger und als eine Folgerung davon das theoretische Interesse größer gewesen ist.

Theoretische Untersuchungen über den Starkeffekt an Bandenspektren haben mehrere Forscher ausgeführt, aber mit verschiedenen Resultaten. Bei zweiatomigen Molekülen mit elektrischem Moment haben wir nach Hettner[1]) einen quadratischen Effekt zu erwarten, wenn der Elektronenimpuls senkrecht zur Rotationsachse steht. Aber wenn der Elektronenimpuls des Moleküls um die Rotationsachse stattfindet, so ist nach Kramers und Pauli[2]) und Penney[3]) ein linearer Effekt zu erwarten. L. Mensing[4]) und R. de L. Kronig[5]) haben den linearen Starkeffekt untersucht und aus ihren Berechnungen schließen sie, daß es bei zweiatomigen Molekülen keinen linearen Effekt gibt. Bei einem asymmetrischen Molekül ist nach Penney der Effekt quadratisch. Wenn zwei der Trägheitsmomente gleich oder beinahe gleich sind, ist, wie Penney behauptet, erst ein quadratischer und dann bei höherer Feldstärke ein linearer Effekt zu erwarten. Auch Manneback[6]) hat theoretische Berechnungen bei mehratomigen Molekülen gemacht.

Das einzige Bandenspektrum, an dem ein Einfluß des elektrischen Feldes festgestellt und näher untersucht worden ist, ist das Bandenspektrum

---

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **2**, 349, 1920.
[2]) H. A. Kramers u. W. Pauli, ebenda **13**, 361, 1923.
[3]) W. G. Penney, Phil. Mag. (7) **70**, 602, 1931.
[4]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **36**, 823, 1926.
[5]) R. de L. Kronig, ebenda **46**, 814, 1926.
[6]) C. Manneback, Phys. ZS. **28**, 77, 1927.

des Wasserstoffs[1]). Eine Untersuchung der Absorptionsbanden von HCl ist von Barker[2]) durchgeführt, aber er konnte keinen Effekt nachweisen. Einige Stickstoffbanden sind von J. Stark[3]), U. Yoshida[4]) und W. Steubing[5]) untersucht, aber auch sie konnten keinen Starkeffekt beobachten. Steubing[6]) hat ferner die Bandenspektren von Wasserdampf und Kohlenoxyd untersucht. Betreffs der CO-Banden schreibt Steubing: „Da die Aufnahmen mit und ohne Feld in den Banden so völlig identisch sind, daß bei der genannten Feldstärke (67 kV/cm) weder Aufspalten noch Verbreiterung und Verschiebungen sich feststellen lassen trotz guter Auflösung der Banden, ist zu schließen, daß diese Banden keinen Starkeffekt besitzen." Dasselbe gilt für die von Steubing untersuchten H_2O-Banden (74 kV/cm).

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. John Koch habe ich versucht, unter anderen Versuchsbedingungen als denen, die Steubing verwandt hat, in einigen CO-Banden Starkeffekt nachzuweisen. Das Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure durch Wasserentziehung mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Die dabei auch gebildete Kohlensäure wurde durch 33%ige Kalilauge absorbiert. Das Gas wurde nach üblichen Vorschriften[7]) gereinigt und vor dem Einleiten in das Entladungsrohr mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Banden, die ich untersucht habe, sind die vier Ångströmbanden λ 4835, λ 4511, λ 4393 (sehr schwach) und λ 4123 Å. Zuerst verwandte ich eine modifizierte Form des Kanalstrahlrohres, das H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer[8]) beschrieben haben. Die Hauptschwierigkeit lag in der mangelhaften Intensität, die die Banden in Kanalstrahlen aufweisen und in den damit verbundenen langen Expositionszeiten. Bald ging ich zu der Lo Surdoschen Methode über und benutzte den Rohrtypus, den N. Ryde[9]) verwandt hat. Als Spannungs-

---

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. (4) **52**, 221, 1917; T. Takamine u. U. Yoshida, Mem. Coll. of Sci. Kyoto **2**, 137, 321, 1917; T. Takamine u. N. Kokubu, ebenda **3**, 271, 1918; M. Kiuti, Jap. Journ. of Phys. **1**, 29, 1922; **4**, 13, 1925; J. K. L. MacDonald, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 103, 1929; **131**, 146, 1931.

[2]) G. F. Barker, Astrophys. Journ. **58**, 201, 1923.

[3]) J. Stark, Handb. d. Exper.-Phys., Bd. 21, Starkeffekt, S. 494.

[4]) U. Yoshida, Mem. Coll. of Sci. Kyoto **3**, 287, 1918.

[5]) W. Steubing, Phys. ZS. **23**, 427, 1922.

[6]) Derselbe, ebenda **26**, 915, 1925.

[7]) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, S. 110.

[8]) H. Rausch von Traubenberg u. R. Gebauer, Die Naturwiss. **18**, 132, 1930.

[9]) N. Ryde, ZS. f. Phys. **59**, 836, 1930.

quelle wurde ein Hochspannungsaggregat mit vier Gleichrichterröhren gebraucht.

Zur optischen Analyse der Banden wurde ein großes Rowlandgitter in Rowlandaufstellung verwandt. Das Spektrum erster Ordnung wurde photographiert. Die Dispersion betrug bei den untersuchten Banden 4 Å/mm. Die Feldstärke habe ich durch die Spaltung der H_β-Linie des Wasserstoffs gemessen, da Wasserstoff in kleiner Menge anwesend war. Die höchsten Feldstärken waren 100 und 115 kV/cm. Ich habe in den genannten Banden *keine* Verschiebungen und *keine* Aufspaltungen gefunden, woraus zu schließen ist, daß diese Banden unter den gegebenen Versuchsbedingungen keinen merkbaren von dem elektrischen Felde herrührenden Effekt haben.

Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. John Koch, meinem hochgeehrten Lehrer, bin ich für sein stetes Entgegenkommen zu großem Danke verpflichtet.

Lund, Fysiska Institutionen, Juni 1931.

Das erste Funkenspektrum des Indiums, In II.

Von **R. J. Lang** und **R. A. Sawyer**, zurzeit in Charlottenburg.

(Eingegangen am 11. Juli 1931.)

Das In II-Spektrum wurde in einer Hohlkathodenentladung in Helium sowie in Neon angeregt. Das Indium wurde dabei entweder in eine Kohlekathode gebracht, oder eine Wolframkathode wurde mit dem Metall überzogen. Die Termanalyse der Singulett- und Tripletterme ähnelt der Analyse des Al II und des Ga II-Spektrums, aber die Interkombinationen sind bei In II zahlreicher. Bemerkenswert ist die starke Abweichung bei den ^3F-Termen sowohl gegenüber der Serienformel als auch gegenüber der Intervallregel. Aus dem tiefsten Term, $^1S = 152213\ \mathrm{cm}^{-1}$ folgt die Ionisierungsspannung 18,79 Volt.

Die ersten Anfänge einer Analyse des In II-Spektrums finden sich in einer Arbeit von K. R. Rao[1]), dem es gelang, die Tripletts $(5s\,5p)\,^3P - (5p\,6s)\,^3S$ und $(5s\,5d)\,^3D - (5s\,4f)\,^3F$ aufzufinden. R. J. Lang[2]) fügte dann die Multipletts $(5s\,5p)\,^3P - (5s\,5d)\,^3D$, $(5s\,5p)\,^3P - (5p^2)\,^3P$ und $(5s^2)\,^1S - (5s\,5p)\,^1P$ hinzu. Schließlich hat Rao[3]) die Interkombinationslinie $(5s^2)\,^1S - (5s\,5p)\,^3P_1$ aufgefunden. Die Versuche von Green[4]), höhere Serienglieder in den Vakuumfunkenmessungen von Lang aufzufinden, führten zu Resultaten, die nicht mit der im folgenden gegebenen Analyse im Einklang sind. Dagegen stimmt bei Einordnung der Gruppen $(5s\,5d)\,^1D, {}^3D - (5s\,4f)\,^1F, {}^3F$ von Mc Lennan und Allin[5]) mit unseren Resultaten überein.

Da sich die Paschensche Hohlkathode in einer Heliumatmosphäre als Lichtquelle zur Erzeugung des Ga II-Spektrums bei unseren Untersuchungen sehr bewährt hatte[6]), haben wir versucht, das In II-Spektrum in gleicher Weise anzuregen. Die ersten Aufnahmen wurden im Sommer 1929 in Ann-Arbor, Michigan, gemacht. In ähnlicher Weise wie bei der Erzeugung des Ga II-Spektrums wurde das Metall in eine Kohlekathode gebracht. Die Belastung wurde so reguliert, daß die Kathode dunkelrot war, damit der Indiumdampfdruck hinreichend groß wurde. Das Spektrum wurde photographiert von λ 500 bis 8000 mit einem 1 m-Vakuumspektrographen

[1]) K. R. Rao, Proc. Phys. Soc. London **39**, 150, 1927.
[2]) R. J. Lang, Phys. Rev. **30**, 762, 1927.
[3]) K. R. Rao, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 621, 1928.
[4]) J. B. Green u. R. J. Lang, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 706, 1928.
[5]) J. C. McLennan u. E. J. Allin, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 208, 1930.
[6]) R. A. Sawyer u. R. J. Lang, Phys. Rev. **34**, 712, 1929.

und zwei Hilgerspektrographen in Littrowanordnung mit Glas -und Quarzprismen. Mit Hilfe dieser Messungen war es möglich, die ersten Glieder der Singulett- und Triplettermreihen S, P, D, F zu bestimmen sowie auch in einzelnen Serien genügend höhere Serienglieder zur Festlegung der absoluten Termgrößen zu erhalten. Über diese Linien und Terme wurde ein kurzer Bericht auf der Sitzung der American Physical Society in Chicago, November 1929, gegeben[1]). Die außerordentlich geringe Anregung der Terme in der Nähe von 30000 cm^{-1} erschwerte die Analyse sehr, bis es uns jetzt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Charlottenburg, gelang, durch Verwendung einer Neonatmosphäre an Stelle von Helium die Terme zwischen 30000 und 25000 cm^{-1}, die gerade an der Grenze der Anregung in Neon liegen, mit größerer Intensität zu bekommen. Bei der Mehrzahl der Aufnahmen benutzten wir hier eine Hohlkathode aus Wolfram, die nach Reinigung mit Na OH mit geschmolzenem Indium innen überzogen wurde und so eine viel größere Indiumoberfläche als die vorher benutzten Kohlerohre und damit auch eine sehr beträchtliche Intensität des In II-Spektrums ergab.

Mit Hilfe dieser Messungen war es möglich, das In II-Spektrum vollständiger als das Ga II-Spektrum, aber nicht so vollständig wie das Al II-Spektrum zu erzeugen. Ähnliche Fälle von Anregung in der Hohlkathode[2]) machen es wahrscheinlich, daß die Anregung des Indiums in der Hohlkathode auf der Reaktion zwischen normalen bzw. metastabilen Indiumatomen im $^2P_{1/2}$- bzw. $^2P_{3/2}$-Zustand und Heliumionen beruht. Da die Energie der Heliumionen 198308 cm^{-1} entspricht, sollte man bei der Größe der Grundterme des In I: $^2P_{1/2} = 46667$ und $^2P_{3/2} = 44555$ erwarten, daß das In II-Spektrum bis 151641 bzw. 153753 oberhalb des Grundterms angeregt wird. In Wirklichkeit ist der höchste beobachtete Term 3622 cm^{-1} Diese geringe Abweichung ist vielleicht durch die unzulängliche Konzentration des In II-Dampfes in der Hohlkathode bedingt.

Die Tabelle 1 enthält die Termwerte des In II-Spektrums. Die eingeordneten Linien sind in Tabelle 2 angeführt. Die absoluten Termwerte wurden so berechnet, daß die Rydbergnenner den gleichen Gang aufweisen wie bei Al II. Der tiefste Term ist $^1S = 152213$, entspricht also einem Ionisationspotential von 18,79 Volt. Die Bestimmung der höheren Terme beruht auf den Messungen im Vakuumgebiet, und daher können hier etwa

[1]) R. J. Lang u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **35**, 126, 1930.
[2]) R. A. Sawyer, Phys. Rev. **36**, 44, 1930.

Tabelle 1. Terme und Rydbergnenner von In II.

n^*, T	$m = 4$	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
n^*		1,695	2,820	3,844	4,847	4,848					
$^1S_0$		152213	55187	29714	18679	12847					
n^*		2,219	3,215	4,220	5,219	6,209	7,185	8,185	9,175		
$^1P_1$		89177	42453	24654	16118	11386	8500	6565	5215		
n^*		2,836	3,384	3,935							
$^1D_2$		54584	38335	27650							
n^*	3,923	4,907	5,899								
$^1F_3$	28514	18227	12629								
n^*			2,745	3,777	4,789	5,790	6,790	7,790	8,785	9,775	10,768
$^3S_0$			58294	30773	19139	13099	9520	7238	5688	4594	3785
n_2^*		2,032	3,167								
$^3P_0$		109938	44554								
$\Delta_{0,1}$		1074	181								
$^3P_1$		108864	44373								
$\Delta_{1,2}$		2478	586								
$^3P_2$		106386	43787								
n_3^*		2,966	4,005	5,035	6,045	7,013	8,015	9,000	9,995	11,008	
$^3D_1$		50126	27473	17491	12134	8925	6833	5418	4395	3622	
$\Delta_{1,2}$		87	34	18	14						
$^3D_2$		50039	27439	17473	12120						
$\Delta_{2,3}$		132	51	28	17						
$^3D_3$		49907	27388	17445	12103						
n_F^*	3,920	4,900	5,890	6,925							
$^3F_2$	28571	18272	12666	9200							
$\Delta_{2,3}$	5	6	4	32							
$^3F_3$	28566	18266	12662	9168							
$\Delta_{3,4}$	16	13	12	15							
$^3F_4$	28550	18253	12649	9153							

$(5p^2)\ ^3P_0 = 50608,\quad ^3P_1 = 48966,\quad ^3P_2 = 46651.$

Tabelle 2. Die Wellenlängen des In II *in der Heliumatmosphäre der Hohlkathode.*

Int.	λ_{Luft}	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	
			13740	$6\,^3S - 6\,^3P_0$	Koinz. mit He7283
10	7183,2	13921	921	$6\,^3S - 6\,^3P_1$	
8	6891,1	14507	507	$6\,^3S - 6\,^3P_1$	
00	6128,38	16313	314	$6\,^3P_1 - 6\,^3D_1$	
1	6115,22	16348	348	$6\,^3P_2 - 6\,^3D_2$	
10	6095,73	16400	399	$6\,^3P_2 - 6\,^3D_3$	
1	5915,54	16900	900	$6\,^3P_1 - 6\,^3D_1$	
8	5903,04	16935	934	$6\,^3P_1 - 6\,^3D_2$	
			17081	$6\,^3P_0 - 6\,^3D_1$	Koinz. mit Ne 5852
20	4684,71	21340	341	$5\,^3D_3 - 4\,^3F_3$	
50	4680,82	21357	357	$5\,^3D_3 - 4\,^3F_4$	
3	4673,56	21391	393	$5\,^3D_3 - 4\,^1F_3$	
15	4656,72	21467	468	$5\,^3D_2 - 4\,^3F_2$	
40	4655,51	21474	473	$5\,^3D_2 - 4\,^3F_3$	
20	4644,38	21525	525	$5\,^3D_2 - 4\,^1F_3$	
50	4638,05	21555	555	$5\,^3D_1 - 4\,^3F_2$	
1	4205,00	23774	774	$6\,^1P_1 - 8\,^1S_0$	
4	3842,32	26019	018	$5\,^1D_2 - 4\,^3F_3$	
9	3834,70	26070	070	$5\,^1D_2 - 4\,^1F_3$	
2	3799,23	26313	314	$6\,^3P_2 - 7\,^3D_2$	
9	3795,17	26342	342	$6\,^3P_2 - 7\,^3D_3$	
2	3718,60	26884	882	$6\,^3P_1 - 7\,^3D_1$	
5	3716,12	26902	900	$6\,^3P_1 - 7\,^3D_2$	
4	3694,02	27063	063	$6\,^3P_0 - 7\,^3D_1$	
2	3376,70	29606	606	$6\,^1P_1 - 9\,^1S_0$	
3	3338,73	29943	930	$5\,^1D_2 - 7\,^1P_1$	
3	3274,11	30534	533	$6\,^1S_0 - 7\,^1P_1$	
3	3158,37	31653	654	$5\,^3D_3 - 5\,^3F_4$	
	3155,69	31680	680	$5\,^3D_3 - 5\,^1F_3$	
3	3146,58	31771	773	$5\,^3D_2 - 5\,^3F_3$	
0	3142,54	31812	812	$5\,^3D_2 - 5\,^1F_3$	
3	3138,46	31853	854	$5\,^3D_1 - 5\,^3F_2$	
8	2941,10	33991	990	$5\,^1P_1 - 6\,^1S_0$	
20	2889,95	34593	593	$5\,^1P_1 - 5\,^1D_2$	
2	2752,68	36318	318	$5\,^1D_2 - 5\,^3F_3$	
6	2749,76	36356	357	$5\,^1D_2 - 5\,^1F_3$	
1	2683,14	37244	245	$5\,^3D_3 - 6\,^3F_3$	
4	2682,20	37258	258	$5\,^3D_3 - 6\,^3F_4$	
3	2673,63	37378	377	$5\,^3D_2 - 6\,^3F_3$	
1	2672,28	37411	410	$5\,^3D_2 - 6\,^1F_3$	
2	2667,62	37460	460	$5\,^3D_1 - 6\,^3F_2$	
2	2598,84	38467	466	$5\,^1D_2 - 8\,^1P_1$	
1	2592,00	38569	569	$5\,^1P_1 - \;\;^3P_0^0$	
			39051	$5\,^1P_1 - 5\,^3D_1$	Koinz. mit In I, λ 2560
2	2554,20	39139	138	$5\,^1P_1 - 5\,^3D_2$	
2	2545,83	39268	270	$5\,^1P_1 - 5\,^3D_3$	
1	2486,21	40209	211	$5\,^1P_1 - \;\;^3P_1^0$	
0	2453,88	40740	739	$5\,^3D_3 - 7\,^3F_3$	
3	2453,00	40754	754	$5\,^3D_3 - 7\,^3F_4$	
1	2447,91	40837	839	$5\,^3D_2 - 7\,^3F_2$	
2	2446,02	40870	871	$5\,^3D_2 - 7\,^3F_3$	
0	2442,59	70929	926	$5\,^3D_1 - 7\,^3F_2$	

Int.	λ_{Luft}	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	
1	2384,64	41922	922	$5\,{}^1D_2 - 6\,{}^3F_3$	
5	2382,79	41956	955	$5\,{}^1D_2 - 6\,{}^1F_3$	
6	2350,79	42526	526	$5\,{}^1P_1 - {}^3P_2^0$	
1	2313,20	43216	198	$5\,{}^1D_2 - 9\,{}^1P_1$	
10	2306,09	43350	349	$5\,{}^1S_0 - 5\,{}^3P_1$	
25	2079,26	48094	092	$5\,{}^3P_2 - 6\,{}^3S_1$	

Int.	$\lambda_{Vac.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	
20	1977,45	50570	570	$5\,{}^3P_1 - 6\,{}^3S_1$	
10	1966,88	50842	842	$5\,{}^1P_1 - 6\,{}^1D_2$	
10	1936,25	51647	644	$5\,{}^3P_0 - 6\,{}^3S_1$	
8	1930,52	51800	802	$5\,{}^3P_2 - 5\,{}^1D_2$	
0	1862,90	53680	682	$5\,{}^3P_1 - 6\,{}^1S_0$	
6	1842,40	54277	280	$5\,{}^3P_1 - 5\,{}^1D_2$	
2	1777,51	56258	258	$5\,{}^3P_2 - 5\,{}^3D_1$	
5	1774,79	56345	347	$5\,{}^3P_2 - 5\,{}^3D_2$	
6	1770,83	56475	479	$5\,{}^3P_2 - 5\,{}^3D_3$	
5	1741,59	57419	420	$5\,{}^3P_2 - {}^3P_1^0$	
8	1716,74	58256	256	$5\,{}^3P_1 - {}^3P_0^0$	
6	1702,51	58737	738	$5\,{}^3P_1 - 5\,{}^3D_1$	
6	1700,01	58823	825	$5\,{}^3P_1 - 5\,{}^3D_2$	
4	1681,72	59463	463	$5\,{}^1P_1 - 7\,{}^1S_0$	
6	1674,04	59736	735	$5\,{}^3P_2 - {}^3P_2^0$	
4	1671,89	59812	812	$5\,{}^3P_0 - 5\,{}^3D_1$	
4	1669,51	59898	898	$5\,{}^3P_1 - {}^3P_1^0$	
5	1640,10	60972	972	$5\,{}^3P_0 - {}^3P_1^0$	+ He
4	1625,36	61525	527	$5\,{}^1P_1 - 7\,{}^1D_2$	
5	1607,38	62213	213	$5\,{}^3P_1 - {}^3P_2^0$	
6	1586,37	63037	036	$5\,{}^1S_0 - 5\,{}^1P_1$	
2	1469,49	68051	051	$5\,{}^3P_2 - 6\,{}^1D_2$	
2	1418,43	70500	498	$5\,{}^1P_1 - 8\,{}^1S_0$	
2	1322,51	75613	613	$5\,{}^3P_2 - 7\,{}^3S_1$	
1	1310,10	76330	330	$5\,{}^1P_1 - 9\,{}^1S_0$	
10	1280,49	78095	091	$5\,{}^3P_1 - 7\,{}^3S_1$	
0	1267,19	78914	913	$5\,{}^3P_2 - 6\,{}^3D_1$	
2	1266,66	78947	947	$5\,{}^3P_2 - 6\,{}^3D_2$	
2	1265,96	78993	998	$5\,{}^3P_2 - 6\,{}^3D_3$	
1	1263,23	79162	165	$5\,{}^3P_0 - 7\,{}^3S_1$	
2	1228,62	81391	391	$5\,{}^3P_1 - 6\,{}^3D_1$	
3	1228,24	81417	425	$5\,{}^3P_1 - 6\,{}^3D_2$	
4	1212,71	82462	465	$5\,{}^3P_0 - 6\,{}^3D_1$	
0	1133,15	87249	247	$5\,{}^3P_2 - 8\,{}^3S_1$	
1	1124,70	88913	913	$5\,{}^3P_2 - 7\,{}^3D_2$	
2	1124,39	88937	941	$5\,{}^3P_2 - 7\,{}^3D_3$	
1	1114,55	89722	725	$5\,{}^3P_1 - 8\,{}^3S_1$	
1	1101,36	90797	799	$5\,{}^3P_0 - 8\,{}^3S_1$	
1	1094,47	91368	373	$5\,{}^3P_1 - 7\,{}^3D_1$	
5	1094,25	91387	391	$5\,{}^3P_1 - 7\,{}^3D_2$	
3	1081,66	92451	447	$5\,{}^3P_0 - 7\,{}^3D_1$	
2	1071,93	93290	287	$5\,{}^3P_2 - 9\,{}^3S_1$	
0	1060,82	94267	266	$5\,{}^3P_2 - 8\,{}^3D_2$	

Int.	$\lambda_{Vac.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	
3	1060,64	94283	283	$5\,^3P_2 - 8\,^3D_3$	
3	1044,26	95762	765	$5\,^3P_1 - 9\,^3S_1$	
3	1033,65	96745	744	$5\,^3P_1 - 8\,^3D_2$	
2	1032,38	96864	839	$5\,^3P_0 - 9\,^3S_1$	$+ 5\,^3P_2 - 10\,^3S_1$
2	1022,45	97804	804	$5\,^3P_0 - 8\,^3D_1$	
1	1008,61	99146	148	$5\,^3P_2 - 11\,^3S_1$	
1	1006,70	99347	344	$5\,^3P_1 - 10\,^3S_1$	
2	1004,49	99553	553	$5\,^3P_2 - 10\,^3D_1$	
3	1000,63	99935	939	$5\,^3P_1 - 9\,^3D$	
1	993,08	100696	698	$5\,^3P_2 - 12\,^3S_1$	
4	990,37	100974	1013	$5\,^3P_0 - 9\,^3D$	$+ 5\,^3P_2 - 11\,^3D$
2	984,03	101623	626	$5\,^3P_1 - 11\,^3S_1$	
1	982,41	101790	792	$5\,^3P_2 - 13\,^3S_1$	
4	980,40	101999	991	$5\,^3P_2 - 12\,^3D$	$+ 5\,^3P_1 - 10\,^3D$
00	974,65	102601	601	$5\,^3P_2 - 14\,^3S_1$	
0	973,60	102743	742	$5\,^3P_2 - 13\,^3D$	
2	970,00	103093	105	$5\,^3P_0 - 10\,^3D$	
1	969,37	103160	176	$5\,^3P_1 - 12\,^3S_1$	
2	966,71	103444	446	$5\,^3P_1 - 11\,^3D$	
1	959,06	104269	270	$5\,^3P_1 - 13\,^3S$	
1	957,28	104463	469	$5\,^3P_1 - 12\,^3D$	
1	956,75	104520	520	$5\,^3P_0 - 11\,^3D$	
00	951,69	105076	079	$5\,^3P_1 - 14\,^3S$	
0	950,55	105224	242	$5\,^3P_1 - 13\,^3D$	
0	947,49	105542	543	$5\,^3P_0 - 12\,^3D$	
3	927,33	107838	840	$5\,^1S_0 - 6\,^3P_1$	
3	911,07	109761	760	$5\,^1S_0 - 6\,^1P_1$	
1	783,97	127556	559	$5\,^1S_0 - 7\,^1P_1$	
0	734,94	136095	095	$5\,^1S_0 - 8\,^1P_1$	
0	710,09	140827	827	$5\,^1S_0 - 9\,^1P_1$	
1	695,83	143713	713	$5\,^1S_0 - 10\,^1P_1$	
1	686,62	145641	648	$5\,^1S_0 - 11\,^1P_1$	
1	680,30	146994	998	$5\,^1S_0 - 12\,^1P_1$	

Meßfehler von 5 cm^{-1} auftreten. Derartige Fehler bringen geringe Abweichungen von dem gleichmäßigen Verlauf der Rydbergnenner hervor. Da bei In II die Termfolgen länger sind als bei Ga II, sind auch die Termwerte hier genauer, aber noch nicht so genau wie bei Al II. Wir glauben aber, daß die Abweichungen von den wahren Werten bei In II sicherlich kleiner als 25 cm^{-1} sind.

Tabelle 1 zeigt mehrere Eigentümlichkeiten des In II-Spektrums. Genau so wie bei Al II und bei Ga II zeigen die ^1D-Terme starke Abweichungen von einer Rydbergfolge. Der zweite ^3P-Term weicht in seinen Intervallen beträchtlich von der Intervallregel ab. Leider konnten wir diese Änderung der Kopplung nicht bis zu höheren Gliedern verfolgen, da wir, gerade wie bei Ga II, höhere ^3P-Terme nicht beobachtet haben. Es ist schwer zu erklären, warum gerade die ^3P-Terme schwächer als die

^1P-Terme gleicher Laufzahl sind. Andererseits folgen die höheren ^3D-Terme recht genau der Intervallregel, sogar noch besser als bei Ga II. Innerhalb unserer Meßgenauigkeit zeigen die ^3F-Terme eine bemerkenswerte Gleichmäßigkeit der Aufspaltung bei den ersten Gliedern. Die beiden letzten Serienglieder sind nicht vollständig aufgelöst, aber die Terme können angenähert bestimmt werden. Der vierte Term zeigt eine sehr große Aufspaltung sowie eine Abweichung vom Rydbergnenner. Es liegt hier anscheinend eine ähnliche Erscheinung vor, wie sie bei Al II von Paschen beobachtet wurde und die von Schrödinger als eine Resonanzerscheinung gedeutet wurde. Da wir jedoch keine höheren ^3F-Terme beobachtet haben, können wir das Vorliegen einer solchen Resonanzerscheinung bei In II noch nicht entscheiden. Der 7 ^3F-Term ist jedoch sicher beobachtet, da die einzige Kombination 5 ^3D — 7 ^3F vollständig aufgelöst ist. Der Term $7\,^1F$ sowie höhere Singulett- und Tripletterme wurden nicht gefunden. Das liegt wohl hauptsächlich daran, daß die betreffenden Kombinationen zwischen 1800 und 2300 Å liegen, wo der Vakuumspektrograph nicht sehr empfindlich ist, während dieser Spektralbereich noch nicht mit dem Quarzspektrographen untersucht werden kann.

Die tiefsten Terme des In II-Spektrums, die sich auf höhere Terme von In III[1]) aufbauen, sind $(5\,p^2)\,^3P$, ^1S und ^1D. Diese sollten ungefähr soweit oberhalb $(5\,s\,5\,p)\,^3P$ liegen, wie der Term $(5\,p)\,^2P$ des In III-Spektrums oberhalb des $(5\,s)\,^2S$-Terms liegt, also etwa 57200 cm^{-1}. Die $^3P\,^3P_0$-Gruppe, die von Lang gefunden worden ist, liegt etwa bei 60000 cm^{-1}, offenbar in guter Übereinstimmung mit der Erwartung. Die S- und D-Terme dagegen wurden nicht gefunden. Die nächst höheren Anregungszustände $(5\,p\,6\,s)$ und $(5\,p\,5\,d)$ müßten bei ungefähr 70000 cm^{-1} liegen. Wir haben sie nicht gefunden, da die Anregung in Helium offenbar dazu nicht ausreicht.

Zum Schluß sprechen die Verfasser Herrn Präsident Paschen ihren besten Dank aus für die Möglichkeit, diese Untersuchung in seinem Laboratorium auszuführen und für sein freundliches Interesse an dem Fortgang dieser Arbeit. Der eine von uns (R. J. Lang) ist dem National Research Council of Canada für eine Beihilfe zu Dank verpflichtet.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten, den 9. Juli 1931.

---

[1]) R. J. Lang, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 414, 1929.

Zur Frage der Beeinflußbarkeit der radioaktiven Zerfallsgeschwindigkeit durch γ-Strahlen.

Von **O. Reinkober** in Greifswald.

(Nach Versuchen gemeinsam mit K. Doll.)

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Aus Versuchen über die Beeinflußbarkeit der radioaktiven Zerfallsgeschwindigkeit durch γ-Strahlen läßt sich keine Beeinflussung folgern, die größer wäre, als die Unsicherheitsgrenze der Messungen, welche etwa $\pm$ 1% beträgt.

In letzter Zeit ist durch Versuche von Pokrowski[1]) die Frage wieder aufgeworfen worden, ob der zeitliche Ablauf des radioaktiven Zerfalls durch äußere Eingriffe verändert werden kann. Pokrowski zeigt an Hand von Szintillationszählungen, daß deren zeitliche Folge bei Präparaten von geringer Konzentration und bei Beobachtung mit großen Öffnungswinkeln für die α-Strahlen systematisch von dem Wahrscheinlichkeitsgesetz abweicht, und schließt daraus auf eine gegenseitige Beeinflussung der Nachbaratome beim Zerfall. Wenn eine solche vorhanden ist, kann man erwarten, daß die Zerfallsgeschwindigkeit auch durch γ- oder harte Röntgenstrahlen von außen her beeinflußt werden könnte. Seine weiteren experimentellen Untersuchungen[2]) scheinen seine Annahme zu bestätigen. Bei diesen Versuchen benutzte er als zerfallendes Präparat eine sehr geringe Menge Radiumsalz zusammen mit seinen Zerfallsprodukten, dessen α-Strahlen Szintillationen in einem etwa 0,2 mm dicken Zinksulfidschirm erregten, wobei das Radiumsalz in feiner Verteilung direkt in das Material des Schirmes eingebettet war. Er beobachtete damit auf einer Fläche von etwa 10 mm^2 etwa eine Szintillation pro Sekunde. Dann ließ er auf den Schirm ein zweites stärkeres Radiumpräparat einwirken, bei dem eine 0,2 mm dicke Bleihülle für Absorption der γ- und des größten Teiles der β-Strahlen sorgte. Dabei beobachtete er eine bedeutende Vermehrung (bis zu 70%) der Szintillationen, also anscheinend eine Vergrößerung der Zerfallsgeschwindigkeit. Ein theoretisches Verständnis dafür findet er auf Grund der Gamowschen Vorstellungen vom radioaktiven Kernzerfall.

Die Pokrowskischen Versuche wurden von Herszfinkiel und Dobrowolska[3]) wiederholt, die jedoch ein völlig negatives Resultat er-

[1]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **58**, 706, 1929.
[2]) G. I. Pokrowski, ebenda **59**, 427, 1930.
[3]) H. Herszfinkiel u. H. Dobrowolska, ebenda **62**, 432, 1930.

hielten. Auch bei diesen Versuchen war die zerfallende Substanz in die szintillierende Zinksulfidschicht eingebettet. Als γ-Strahler dienten zwei Radiumpräparate von 0,5 und 4 mg. Noch stärkere Strahlungsquellen erzeugten eine zu große Aufhellung des Szintillationsschirmes. Die Szintillationsfolge war hier $^1/_2$ bis 2 in der Sekunde.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche bezweckten eine Nachprüfung des Pokrowskischen Resultats mit etwas abgeänderten Versuchsbedingungen. Bei den früheren Versuchen war der Intensität eine Grenze gesetzt durch die unvermeidliche Aufhellung des Szintillationsschirmes. Um eine intensivere Strahlung wirken lassen zu können, wurde jetzt das zerfallende schwache Präparat, auf das die γ-Strahlen einwirken sollten, nicht in der Zinksulfidschicht des Szintillationsschirmes untergebracht, eine Anordnung, die von Pokrowski gewählt worden war, um bei möglichst großem Öffnungswinkel der α-Strahlen eine gegenseitige Beeinflussung der zerfallenden Atome nachzuweisen. Da es bei der Frage einer Beeinflussung von außen her nicht auf die Größe des Öffnungswinkels ankommt, erregte jetzt das schwache, auf seine Beeinflußbarkeit zu prüfende Präparat die Szintillationen auf dem Schirm aus einer geeigneten Entfernung von einigen Zentimetern und blieb seinerseits entweder unbeeinflußt oder wurde schräg von der Seite her mit den γ-Strahlen von 25,5 mg Radium bestrahlt. Bei der Anordnung des zu beeinflussenden Präparats außerhalb des Szintillationsschirms ist allerdings in Kauf zu nehmen, daß es, um die nötige Zahl von Szintillationen auf dem Schirm zu erzeugen, in größerer Konzentration gewählt werden muß, als sie sonst vorhanden war. Aber wo die von Pokrowski angenommene Grenze der Konzentration liegt, bei welcher die gegenseitige Beeinflussung der zerfallenden Atome schon so groß ist, daß eine Beeinflussung von außen nicht mehr merklich wird, ist von vornherein nicht zu sagen.

Die γ-Strahlungsquelle war gegen den Beobachter und den Szintillationsschirm durch 3 cm Blei abgeschirmt. Zu diesem Zwecke wurde das Radiumpräparat in eine Bohrung in der Mitte eines kompakten Bleiklotzes gesetzt und konnte von dort aus durch einen schmalen Schlitz ausschließlich die auf ihre Zerfallgeschwindigkeit zu prüfende Substanz bestrahlen. Das Radiumpräparat selbst befand sich in einer Metallkapsel von einigen zehntel Millimetern Wandstärke, durch welche die α- und größtenteils die β-Strahlen absorbiert wurden. Trotz des Bleischutzes verursachte die Radiumstrahlung eine schwache Aufhellung des Szintillationsschirms, die aber nicht so weit ging, daß sie die Zählungen störend beeinflußte. Die bei Szintillationszählungen nötigen Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung

von Fehlern, wie Dunkeladaptation des Auges, Berücksichtigung der Ermüdungszeit des Beobachters, wurden sorgfältig eingehalten. Auch die

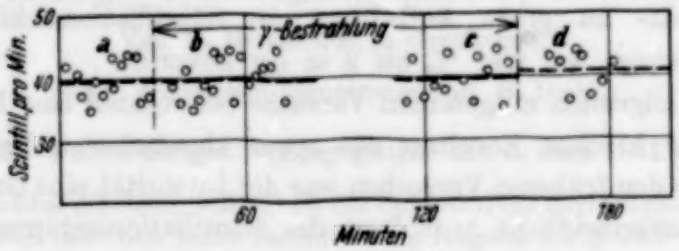


Fig. 1.

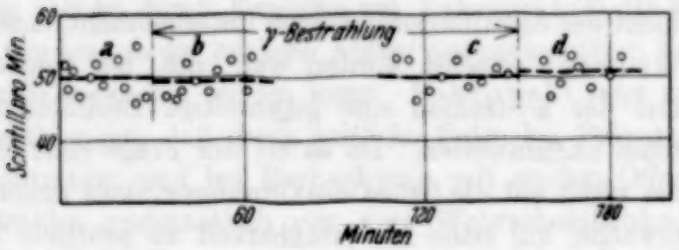


Fig. 2.

Fig. 3.

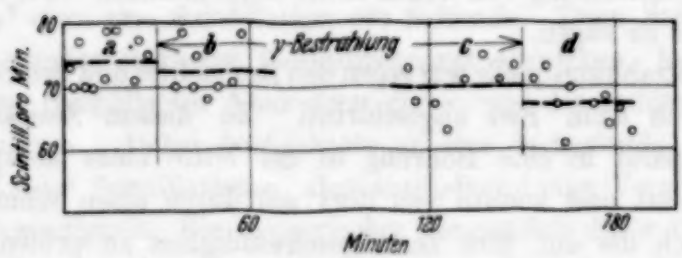


Fig. 4.

α-Szintillationen mit (*b* und *c*) und ohne (*a* und *b*) γ-Bestrahlung.

momentane psychische Verfassung des Beobachters, die sich stets durch mehr oder weniger große Streuung der Fehlergrenzen bemerkbar machte, wurde berücksichtigt. Die Zeiten für die Szintillationszählungen selbst

wurden mit einer Stoppuhr festgehalten, die bei gedämpftem roten Licht abgelesen wurde, welches die Adaptation des Auges für die Zählungen nicht beeinflußte. Zur Begrenzung des Szintillationsbeobachtungsfeldes für das Auge diente ein Papierring, der durch Leuchtfarbe sehr schwach erhellt wurde. Die Größe des kreisförmigen Beobachtungsfeldes betrug etwa 10 mm^2, die Dicke der Zinksulfidschicht etwa 0,1 mm. Kontrollmessungen an Zerfallsvorgängen, deren Konstanten bekannt sind, gaben die nötige Sicherheit in bezug auf die Zuverlässigkeit der Anordnung und Beobachtungsmethode.

Ein Versuch der Beeinflussung der Zerfallsgeschwindigkeit eines schwachen radioaktiven Präparats verlief folgendermaßen: Die Entfernung des α-Strahlers vom Zinksulfidschirm wurde so eingestellt, daß im Mittel eine bequem zählbare Szintillationsfolge (etwa 1 pro Sekunde) zu beobachten war. Darauf wurde zunächst etwa $^1/_2$ Stunde lang die α-Aktivität ausgezählt, indem öfters hintereinander die Zeit für je 50 Szintillationen gemessen wurde. Dann wurde das Präparat über einen Zeitraum von 2 Stunden den γ-Strahlen ausgesetzt. Am Anfang und am Ende dieser Bestrahlung wurde wiederum durch eine größere Reihe von Zählungen die Aktivität bestimmt. Dann wurde das γ-Präparat entfernt und nochmals die Aktivität des α-Strahlers festgestellt. Der Untersuchung unterworfen wurden folgende vier α-Strahler: 1. die schwach strahlende Substanz aus einem käuflichen Spinthariskop; 2. ein Präparat unbekannter Zusammensetzung (Radiothor?); 3. die strahlende Substanz einer Leuchtfarbe; 4. der aktive Niederschlag von Thorium, der in der üblichen Weise aus Thoriumemanation auf einem Messingdraht konzentriert wurde.

Die Resultate sind in der obigen Reihenfolge in den Fig. 1 bis 4 zusammengestellt. Die Abszissen geben die Dauer des Versuchs, die Ordinaten die Aktivität in Szintillationen pro Minute an. Jeder Einzelwert wurde durch Stoppuhrmessung der Zeit für 50 Szintillationen erhalten. Die Mittelwerte der einzelnen Beobachtungsgruppen (*a* und *d* ohne, *b* und *c* mit Bestrahlung, vgl. Figur) sind mit ihren wahrscheinlichen Fehlern in der

Tabelle 1. Szintillationen pro Minute.

	1	2	3	4
a	39,7 ± 0,6	49,9 ± 0,6	59,4 ± 0,6	74,0 ± 0,8
b	39,8 ± 0,5	49,4 ± 0,6	59,5 ± 0,9	72,7 ± 1,0
c	39,7 ± 0,7	50,0 ± 0,5	60,6 ± 0,5	70,1 ± 0,9
d	40,6 ± 0,8	50,6 ± 0,7	59,6 ± 1,0	67,1 ± 0,8
Mittel:	40,0	49,9	59,8	(71,0)

Tabelle zusammengestellt. Bei den Reihen 1 bis 3 weichen die Mittelwerte der einzelnen Gruppen von ihrem Gesamtmittel niemals um mehr als den berechneten Fehler ab, mit einer Ausnahme (3c), wo aber das Überschreiten der berechneten Fehlergrenze so gering ist, daß auch dieser Wert nicht als Nachweis einer Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit aufgefaßt werden kann. In den Mittelwerten der Reihe 4 (aktiver Niederschlag von Thorium) zeigt sich der normale Zerfall der α-strahlenden Substanz während der Versuchsdauer. Die Expositionszeit hatte bei dem wiedergegebenen Versuch (4) etwas mehr als drei Tage betragen, der Versuch selbst begann $2^3/_4$ Stunden nach beendeter Exposition. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist auch hier durch die γ-Bestrahlung nicht vergrößert, denn die Mittelwerte der einzelnen Beobachtungsgruppen ergeben eine Halbwertszeit, die jedenfalls nicht kleiner ist als der bekannte Wert.

Aus den beschriebenen Versuchen läßt sich also keine Beeinflussung der Zerfallsgeschwindigkeit folgern, die größer wäre als die Unsicherheitsgrenze der Zählungen, die etwa 1% beträgt.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

Mischkristallbildung in Molekülgittern durch Austausch der Moleküle.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1931.)

§ 1. Der innere Bau von Mischkristallen ist bis jetzt nur für Substanzen klargelegt, welche in festem Zustand Koordinationsgitter bilden. Die ersten grundlegenden Untersuchungen über die Konstitution der Mischkristalle wurden mit den Alkalihalogeniden[1]) vorgenommen. Später sind andere Salze wie Sulfate, Carbonate und Wolframate untersucht worden. Eine wichtige Gruppe bilden die Legierungen, wo die Mischkristallbildung ebenfalls in typischen Koordinationsgittern stattfindet.

Die leichteren Elemente, welche den Gruppen V, VI und VII des periodischen Systems angehören, bilden gewöhnlich Gitter, die aus wohlcharakterisierten molekularen Elementen (Inseln) aufgebaut sind. Dies gilt sowohl für die Elemente selbst als für ihre Verbindungen miteinander.

Die Strukturen sind im allgemeinen sehr kompliziert und da diese Stoffe oft flüchtig sind, darf man die Strukturen bei recht tiefen Temperaturen nur mit Hilfe von Pulverdiagrammen bestimmen.

Die Durchführung der Strukturbestimmung ist deshalb nur in einigen Fällen gelungen, und nur wenn die Struktur bekannt ist, kann man beurteilen, ob die Strukturen so analog sind, daß eine Möglichkeit für Mischkristallbildung vorliegt.

Falls überhaupt Substanzen mit Molekülgitterbau Mischkristalle bilden können, ist ja zu erwarten, daß dies am leichtesten in den Fällen stattfindet, wo die Gitter der beiden Komponenten große Ähnlichkeit in bezug auf Bau und Größe aufweisen.

Die Tabelle 1 enthält die bis jetzt bestimmten Molekülgitter. Die zweite Spalte gibt die Raumgruppe, die dritte die Größe der Elementarzelle.

Mischkristallbildung ist in erster Linie für Substanzen zu erwarten, welche nach derselben Raumgruppe kristallisieren.

Von solchen Systemen kennen wir:

N_2 (α) und CO.

---

[1]) L. Vegard u. H. Schelderup, Phys. ZS. **18**, 93, 1917; L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. Vid. Selsk. Skr. **1**, Nr. 6, 1921, Oslo; ZS. f. Phys. **5**, 17, 1921.

Tabelle 1.

Substanz	Raumgruppe	Kennwerte	Verfasser
N_2 (α)	T^4	5,66 Å	Vegard [1])
CO	T^4	5,63	Vegard [1])
CO_2	T_h^6	5,63	De Smidt u. Keesom [2])
N_2O	T_h^6	5,72	De Smidt u. Keesom [2])
NO_2	T^5	7,77	Vegard [3])
H_2S	T_h^6 ?	5.79	Natta [4])
H_2Se	T_h^6 ?	6,05	Vegard [5])
COS	C_{3v}^5	$a = 4{,}08$, $\omega = 98^0\,58'$	Vegard [6])

Diese beiden Stoffe haben ungefähr identische Röntgendiagramme und dieselbe Raumgruppe. Die Seitenlängen der Elementarzellen unterscheiden sich aber so wenig voneinander, daß eine röntgenometrische Untersuchung der möglichen Mischkristallbildung sehr schwer durchführbar ist.

Das feste NO_2 zeigt eine recht komplizierte Struktur nach der Raumgruppe T^5, für die wir bis jetzt keine isomorphe Substanzen gefunden haben.

Es ist möglich, daß COS mit den analog gebauten Substanzen CSSe und CSTe isomorph ist; bis jetzt aber haben wir nur die erste dieser Substanzen bestimmt.

Für H_2S und H_2Se wissen wir, daß sowohl S als Se kubisch flächenzentriert angeordnet sind. Eine Diskussion über die möglichen Anordnungen der Wasserstoffatome hat ergeben, daß die Substanzen wahrscheinlich der Raumgruppe T_h^6 angehören, und in dem Falle hat man es mit Molekülgittern zu tun.

Die Raumgruppe ist jedoch nicht röntgenometrisch festgelegt, und wenn es sich darum handelt, die Möglichkeit für Mischkristallbildung durch Molekülaustausch zu untersuchen, dürfte man genau bekannte isomorphe Molekülgitter verwenden.

---

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **58**, 497, 1929. Det Norske Vid. Akad. Avh. **1**, Nr. 11, 1929. Arbeiten über die Struktur von festem N_2 liegen auch von De Smidt, Keesom und Mooy vor. Sie haben aber die Strukturbestimmung nicht durchgeführt. Comm. Leiden Nr. 202a. L. Vegard, ZS. f. Phys. **61**, 185, 1930.

[2]) J. De Smidt u. W. H. Keesom, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 53, 1924.

[3]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **68**, 184, 1931.

[4]) G. Natta, Linc. Rend. **11**, Not. 1 u. 2, 1930.

[5]) L. Vegard, ZS. f. Krist. **77**, 23, 1931.

[6]) L. Vegard, ebenda **77**, 411, 1931.

Feste CO_2 und N_2O bilden in der Tat solche genau bekannte isomorphe Strukturen, welche für unseren Zweck auch deswegen gut geeignet sind, weil die Seitenlängen der Elementarwürfel passende Unterschiede aufweisen. Wir haben deshalb das System CO_2—N_2O für unsere ersten Versuche in dieser Richtung verwendet.

Ausführung der Versuche.

§ 2. Die Untersuchung wurde mit einer früher beschriebenen Apparatur[1]), die besonders für Strukturbestimmungen verfestigter Gase konstruiert und gebaut ist, ausgeführt. Als Kühlmittel benutzten wir flüssige Luft.

Die zu untersuchende Substanz wird auf einem dünnen, gekühlten Kupferstäbchen, welches in die Mitte der Röntgenkamera hineinragt, kondensiert. Mit einer passenden Dicke des Niederschlags erreicht man, daß die stärkeren Kupferlinien auf dem Diagramm auftreten. Die Kupferlinien dienen als Bezugslinien für die genaue Festlegung der Reflexionswinkel, welche den verschiedenen Linien auf dem Diagramm entsprechen.

Vor den Aufnahmen wurden Gasmischungen von bestimmter Zusammensetzung hergestellt.

Zuerst wurde eine Aufnahme einer verfestigten Mischung von 50 Mol.-% aufgenommen. Das Röntgendiagramm zeigte ebenso scharfe Linien wie die reinen Komponenten. Die Substanzen bilden also unzweifelhaft Mischkristalle. Eine vorläufige Ausmessung einiger Linien für die Mischung und der entsprechenden Linien der reinen Komponenten zeigte, daß auch die Änderung der Seitenlänge des Elementarwürfels wenigstens mit großer Annäherung dem Additivitätsgesetz gehorcht.

Dies Ergebnis wurde bereits in einer kurzen Note[2]) veröffentlicht.

Seitdem haben wir eine sehr sorgfältige Ausmessung der Seitenlänge a für die folgenden Systeme durchgeführt:

Nr. 1	(Fig. 1)	100	Mol.-%	CO_2	und	0	Mol.-%	N_2O
„ 2	(Fig. 1)	75	„	CO_2	„	25	„	N_2O
„ 3	(Fig. 1)	50	„	CO_2	„	50	„	N_2O
„ 4	(Fig. 1)	25	„	CO_2	„	75	„	N_2O
„ 5	(Fig. 1)	0	„	CO_2	„	100	„	N_2O

Die mit $K\alpha$-Strahlen von Kupfer gemachten Aufnahmen sind in Fig. 1 gegeben.

---

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **68**, 184, 1931.

[2]) L. Vegard, Die Naturwissensch. **19**, 443, 1931; Vid. Akad. Oslo Avh. **1**, Nr. 4, 1931.

Die Änderung der Seitenlänge haben wir in zweierlei Weise bestimmt. Bei dem einen Verfahren ist die absolute Größe der Seitenlänge gefunden, bei dem anderen haben wir nur die Variation der Seitenlängen bestimmt. In beiden Fällen haben wir die beiden starken Linien (440) und (531) ausgemessen.

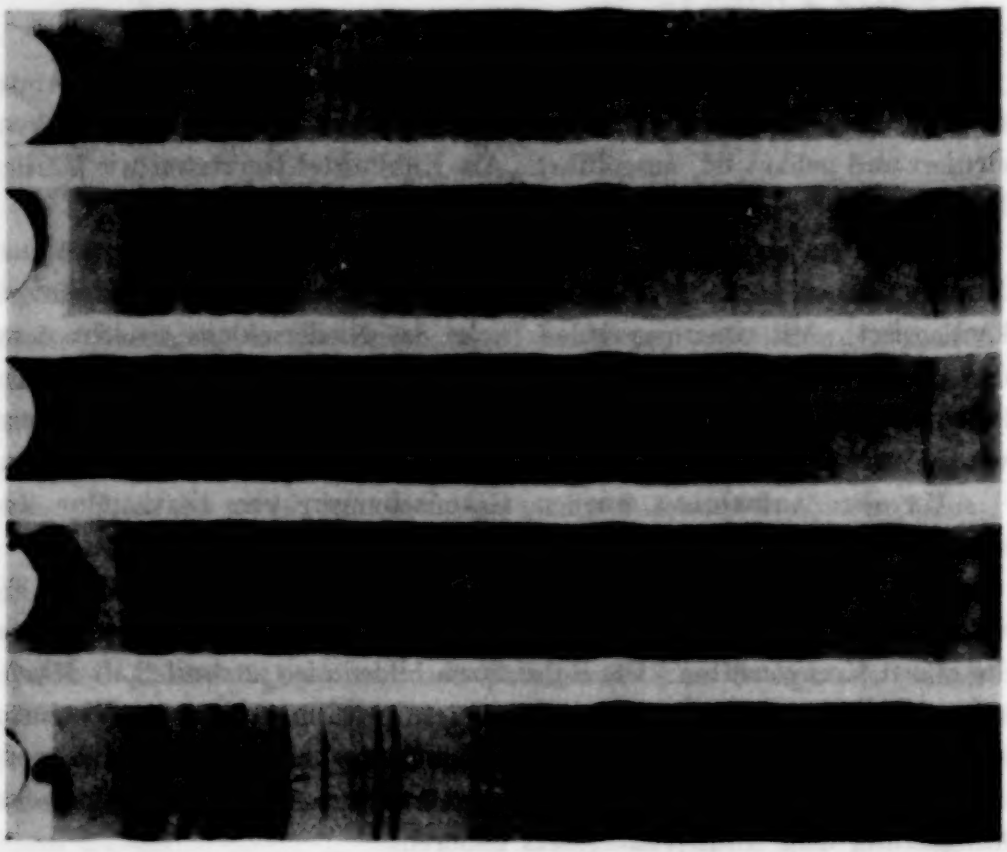


Fig. 1.

a) Die absolute Bestimmung der a-Werte. Diese ist nur für die drei Systeme Nr. 1, 3 und 5 durchgeführt. Es ist:

$$a^2 = \frac{\lambda^2 \sum h^2}{4 \sin^2 \varphi} \tag{1}$$

und für den Ablenkungswinkel φ hat man:

$$\varphi^0 = k\,(l - \varepsilon) \tag{2}$$

k ist die Kamerakonstante, die zu $k = 3{,}414$ bestimmt ist. l ist der Abstand in Zentimeter zwischen den symmetrisch liegenden Linien, welche denselben Indizes $(h_1 h_2 h_3)$ entsprechen. Die Korrektionsgröße ε wird mit Hilfe der mitphotographierten Kupferlinien bestimmt.

Mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer reduziert man die Seitenlänge des Kupfers auf die Temperatur der flüssigen Luft. Wir finden:

$$a_{Cu} = 3{,}587\ \text{Å}.$$

Mit Hilfe von Gleichung (1) berechnet man die Werte des Ablenkungswinkels φ für eine Reihe von Cu-Linien bekannter Indizes. Aus Gleichung (2) berechnet man so unter Verwendung der gemessenen l-Werte die Korrektion ε. In dieser Weise findet man eine Korrektionskurve, welche die Korrektion ε als Funktion von φ darstellt.

Da die Schichtdicke des gefrorenen Gases sehr gering ist, können wir die so gefundene Korrektionskurve für sämtliche Linien auf dem Diagramm verwenden. Wenigstens gilt dies mit großer Annäherung für die von uns verwendeten Linien von recht großem Ablenkungswinkel.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

System	Indizes	a^2	a (beob.)	a (add.)
100 Mol.-% CO_2	4 4 0	30,911	$5{,}560_3$	
	5 3 1	30,920		
50 Mol.-% CO_2	4 4 0	31,439	5,6070	5,6080
	5 3 1	31,435		
100 Mol.-% N_2O	4 4 0	31,996	$5{,}655_6$	
	5 3 1	31,988		

b) Die Bestimmung der Änderungen von a. Bei diesem Verfahren mißt man die Entfernung zwischen den beiden Linien (440) und (531) und der in der Nähe liegenden Kupferlinie (311) für sämtliche untersuchten Systeme.

Wir betrachten z. B. die Linie (440). Ihre Entfernung von Cu (311) sei S. Für das System Nr. 3 messen wir den Wert S_0, und für eines der anderen Systeme den Wert S'. Die Verschiebung der Linie auf dem Diagramm, wenn wir vom System Nr. 3 zu dem anderen übergehen, ist $\Delta S = S' - S_0$.

Die Änderung der Größe l ist dann $\Delta l = 2\,\Delta S$.

Die entsprechende Variation des Ablenkungswinkels ergibt sich aus Gleichung (2).

$$\Delta \varphi^0 = 2 \cdot k \cdot \Delta S. \qquad (3)$$

Und aus Gleichung (1) erhält man:

$$\Delta a = -a \operatorname{cotg} \varphi \Delta \varphi = -2 \cdot a \cdot k \cdot \operatorname{cotg} \varphi \frac{\pi}{180} \Delta S. \qquad (4)$$

Die Ergebnisse der Ausmessung nach diesem Verfahren sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

% CO_2	Linie	S (cm)	ΔS	Δa	a (beob.)	a (add.)
100	4 4 0	0,889	0,090	— 0,0482	5,5588	—
	5 3 1	1,383	0,099			
75	4 4 0	0,835	0,036	— 0,0207	5,5863	5,5829
	5 3 1	1,326	0,042			
50	4 4 0	0,799	0	0	5,6070	5,6070
	5 3 1	1,284	0			
25	4 4 0	0,755	— 0,044	0,0241	5,6311	5,6311
	5 3 1	1,233	— 0,051			
0	4 4 0	0,711	— 0,088	0,0481	5,6552	—
	5 3 1	1,183	— 0,101			

Die von uns erhaltenen a-Werte für die reinen Komponenten sind etwas kleiner als die von De Smidt und Keesom gefundenen. Für den Unterschied der a-Werte der beiden Substanzen finden De Smidt und Keesom 0,09 Å und wir 0,0953 Å. Die Relativwerte stimmen also gut überein.

Die beiden Bestimmungsmethoden ergeben, daß die *Mischkristallbildung dem Additivitätsgesetz gehorcht.*

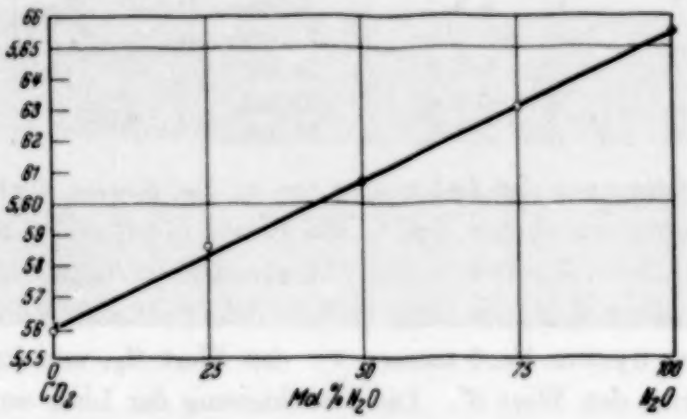


Fig. 2.

Die Variation von a mit der Zusammensetzung ist in Fig. 2 gezeigt. Die Werte der Tabelle 2 sind mit (×), diejenigen der Tabelle 3 mit (○) bezeichnet. Obwohl die Zeitenlängen der beiden Komponenten nicht viel abweichen, liegen jedoch die bestimmten a-Werte der Mischkristalle ziemlich genau auf einer geraden Linie. Die durch Fehler verursachten geringen Schwankungen der Punkte geben ein Maß für die Genauigkeit des verwendeten Meßverfahrens.

Die Ergebnisse können wir kurz so aussprechen: *Substanzen, wie festes* N_2O *und* CO_2, *welche typische Molekülgitter haben, können Mischkristalle durch Austausch der Moleküle bilden.*

Die durch den molekularen Austausch verursachte Änderung der Seitenlänge des Elementarwürfels gehorcht dem Additivitätsgesetz.

Wir haben keine neuen Linien einer Oberstruktur beobachten können. Inwieweit man daraus auf das Nichtvorhandensein einer Oberstruktur schließen darf, beruht auf der Art und Weise, in welcher die Elektronen sich innerhalb des Moleküls verteilen, denn bekanntlich haben die Moleküle CO_2 und N_2O dieselbe Gesamtzahl von Elektronen und haben im ganzen dasselbe Streuvermögen für Röntgenstrahlen. Die einzige Möglichkeit für die Erkennung einer Oberstruktur wäre deshalb, daß die Verteilung der Elektronen innerhalb des Moleküls wesentlich verschieden wäre.

Aus dem Nichtauftreten neuer Linien darf man also in diesem Falle nicht auf eine statistisch ungeordnete Substitution der Moleküle schließen. Aus den früheren Untersuchungen über Mischkristallbildung bei Koordinationsgittern ist zu schließen, *daß eine ungeordnete Substitution immer dann vorhanden ist, wenn das Additivitätsgesetz erfüllt ist.* Ich habe früher[1]) darauf hingewiesen, daß, wenn für kubische Kristalle eine merkliche Abweichung von dem Additivitätsgesetz vorhanden ist, dies darauf beruht, daß die Komponenten die Fähigkeit haben, Additivverbindungen mit regelmäßigem Bau zu bilden.

Da das System CO_2—N_2O *genau dem Additivitätsgesetz folgt, darf man annehmen, daß eine typische Mischkristallbildung mit ungeordneter Molekülsubstitution vorliegt.*

Nach Tabelle 1 sollten CO_2 und H_2S wahrscheinlich nach derselben Raumgruppe T_h^6 kristallisieren. Die A-Werte unterscheiden sich auch so verhältnismäßig wenig, daß eine Möglichkeit für Mischkristallbildung der beiden Substanzen vorliegen könnte.

Wir haben auch ein paar Versuche in dieser Richtung mit einer Mischung von 50 Mol.-% der beiden Gase gemacht. Als Kühlmittel wurde wieder flüssige Luft verwendet. Eine Aufnahme eines festen Niederschlags dieser Mischung welche bald nach der Herstellung ausgeführt wurde, zeigte nur das unverschobene CO_2-Spektrum. Eine Aufnahme, welche einige Tage nachher von derselben Mischung gemacht wurde, zeigte wesentlich Linien eines unbekannten Spektrums. Es hat also irgendeine chemische Umsetzung stattgefunden, ohne daß wir die gebildeten Produkte angeben können.

Die Tatsache, daß unsere erste Aufnahme nur unverschobene CO_2-Linien zeigte, deutet darauf hin, daß die Bedingung für Mischkristall-

---

[1]) L. Vegard u. Hj. Dahle, ZS. f. Krist. **67**, 159, 1928.

bildung bei diesen Substanzen nicht vorliegt. Hieraus ist aber nicht zu schließen, daß festes H_2S nicht die Raumgruppe T_h^6 hat. Das Ausbleiben der Mischkristallbildung darf auf chemische Unterschiede und Unterschiede in der relativen Raumerfüllung der Atome innerhalb des Moleküls zurückgeführt werden.

Versuche über feste Mischungen von H_2S und H_2Se sind angefangen.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen haben mich die Herren S. Stensholt und Leif Bilberg in vorzüglicher Weise unterstützt, und ich möchte ihnen für ihre wertvolle Hilfe meinen besten Dank aussprechen.

„Det Videnskapelige Forskningsfond" hat mir das Geld bewilligt, das die Durchführung dieser Versuche ermöglichte, und ich möchte meine Dankbarkeit für die wertvolle Hilfe auch hier zum Ausdruck bringen.

Oslo, Physikalisches Institut.

Druckverschiebung des Curiepunktes in Nickel.

Von **D. P. Ray-Chaudhuri** in Calcutta.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1931.)

Es wird der Curiepunkt eines Nickeldrahtes unter verschiedenen Spannungen beobachtet. Es zeigt sich, daß er qualitativ übereinstimmend mit der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus sinkt. Es ergibt sich eine bedeutsame Übereinstimmung zwischen den Kurven des gegen die Temperatur aufgetragenen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und der Dehnung, und es wird auf ihre Ähnlichkeit mit der Kurve der gegen die Temperatur aufgetragenen spezifischen Wärme eines ferromagnetischen Körpers hingewiesen.

Heisenberg führt den Ursprung des Ferromagnetismus auf die Wechselwirkung von zwei oder mehreren Elektronen benachbarter Atome zurück. Unter anderen Annahmen befindet sich die eine, daß das Austauschintegral, das die Energie der Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen gibt, exponentiell mit dem Abstand abfällt. Nach dieser Theorie ist der Curiepunkt einer ferromagnetischen Substanz durch die Beziehung

$$\Theta = \frac{2J_0}{k\left(1-\sqrt{1-\frac{8}{Z}}\right)}$$

gegeben, wo

J_0 = das Austauschintegral,
k = die Gaskonstante für ein einzelnes Molekül,
Z = die Zahl der benachbarten Atome ist.

Der Curiepunkt ist hier in absoluten Graden gegeben.

Verändert man nun den Abstand zwischen den Atomen eines Ferromagnetikums dadurch, daß man einen allseitigen gleichförmigen Druck einwirken läßt, so sollte man annehmen, daß der Curiepunkt sich verschiebt, und daß die Größe dieser Verschiebung sich exponentiell mit dem angewendeten Druck ändern. Da eine solche Versuchsanordnung mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist, vereinfachten wir die Sache dahin, daß wir den Curiepunkt eines Nickeldrahtes unter verschiedenen Spannungen beobachteten.

Die Gesamtenergie eines ferromagnetischen Körpers läßt sich in zwei Teile teilen: der eine magnetischer, der andere nichtmagnetischer Herkunft:

$$U = U_m + U_0.$$

Auch der magnetische Teil trägt zu solchen physikalischen Eigenschaften, wie Ausdehnung, Kompressibilität usw., des Körpers bei. Da der Teil U_m

am Curiepunkt verschwindet, werden die physikalischen Eigenschaften des Körpers an dieser Stelle eine Unstetigkeit zeigen. Dieser Umstand gibt uns unabhängig von den Messungen der magnetischen Intensität ein Kriterium für die Bestimmung des Curiepunktes an die Hand.

Bei unserem Versuch wurde ein Nickeldraht in einem senkrecht stehenden elektrischen Ofen geheizt, dessen Temperatur sich fein regulieren

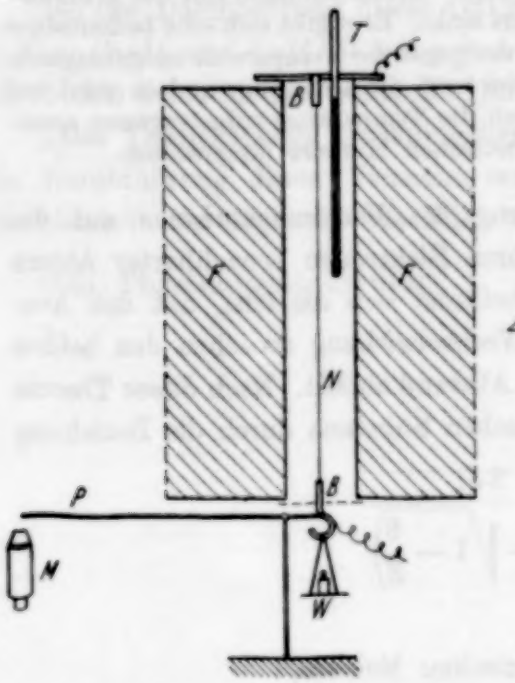


Fig. 1. *F* elektrischer Ofen. *B* dicke, am Draht befestigte Messingstücke. *N* Nickeldraht. *W* Waagschale für Gewichte. *T* Quecksilberthermometer. *P* Zeiger zum Messen der linearen Dehnung. *M* vertikal verschiebbares Mikroskop.

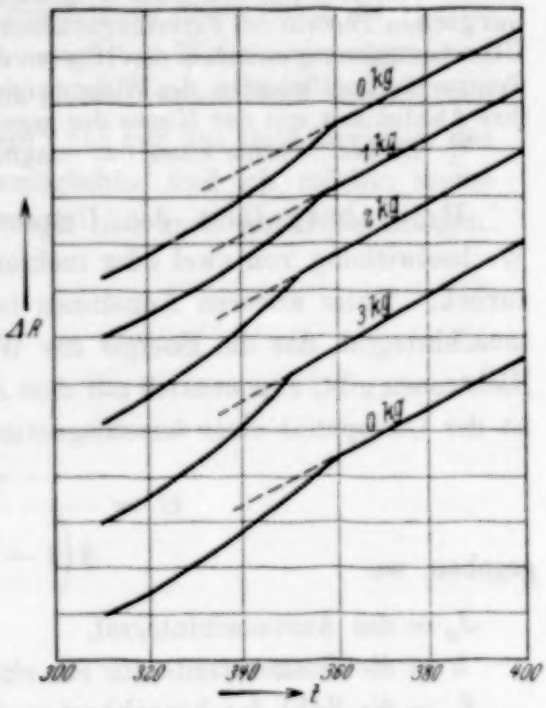


Fig. 2. Temperaturverlauf des Widerstandes bei verschiedener Belastung.

ließ. Die Erhitzungsgeschwindigkeit in der Nähe des Curiepunktes ließ sich auf 1° C pro fünf oder noch mehr Minuten herabdrücken, so daß genaue Widerstandsmessungen leicht zu machen waren. Das magnetische Feld des Ofens ging nicht über einige Gauß hinaus. Ein Quecksilber-Stickstoffthermometer, das bis 400° C zeigte, lieferte die Ofentemperatur. Der Widerstand wie auch die lineare Ausdehnung des unter verschiedener Spannung gehaltenen Drahtes wurden beobachtet und gegen die Temperatur aufgetragen.

Die an diesen physikalischen Eigenschaften erhaltenen Messungen wurden mit den Messungen der magnetischen Intensität verglichen. Hierzu wurde der durch einen elektrischen Strom geheizte Nickeldraht in die Achse

einer Spule gebracht, die das Magnetfeld lieferte. Die Sekundärspule war sehr eng um den Nickeldraht auf einen Glimmerrahmen mit kleinem Luftzwischenraum gewickelt. Die oben gegebenen Temperaturwiderstandskurven für verschiedene Belastung wurden benutzt, um die Drahttemperatur zu finden. Die beiden Messungen stimmten qualitativ überein. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen werden als genauer angesehen als die magnetischen. Die gefundenen Ergebnisse sind in den Figuren 2 bis 5 wiedergegeben.

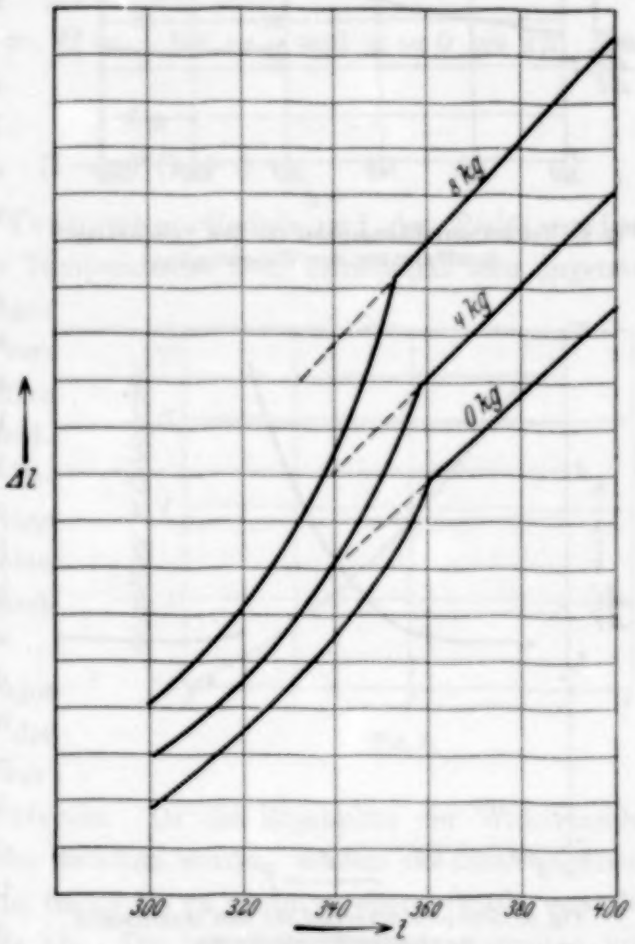


Fig. 3. Temperaturverlauf der Dehnung bei verschiedener Belastung.

Die bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen den Widerstands- und Dehnungskurven wie auch die ihrer Temperaturkoeffizientenkurven fällt sofort auf. Wir erinnern uns in diesem Zusammenhang an den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme einer ferromagnetischen Substanz, der sich ebenso verhält wie die Kurven der hier gegebenen Temperaturkoeffizienten. Durch die Ähnlichkeit dieser Kurven werden wir zu der Vermutung geführt, daß der Temperaturverlauf des Temperaturkoeffizienten jeder anderen physikalischen Eigenschaft sich ebenso verhalten wird.

Fig. 2 gibt die Widerstandsmessungen an einem einzelnen Stück Handelsnickeldraht von 32,1 cm Länge und 0,516 mm² Querschnitt. Mit steigender Belastung sinkt der Curiepunkt. Nach Entfernung der Belastung kehrt der Curiepunkt an seine ursprüngliche Stelle zurück, solange eine bestimmte Höchstbelastung nicht überschritten wurde. Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der Dehnungsmessungen. Hier haben die Belastungen den Grenzwert überschritten, was auf zwei Weisen deutlich wird: 1. kehrt

der Curiepunkt nach Entfernung der Last nicht wieder an seine alte Stelle zurück und 2. ist der Winkel zwischen den beiden Zweigen einer Widerstands-Temperatur oder einer Dehnungs-Temperaturkurve weitgehend verändert. In den Fig. 2 und 3 sind die aufeinander folgenden Kurven vertikal verschoben.

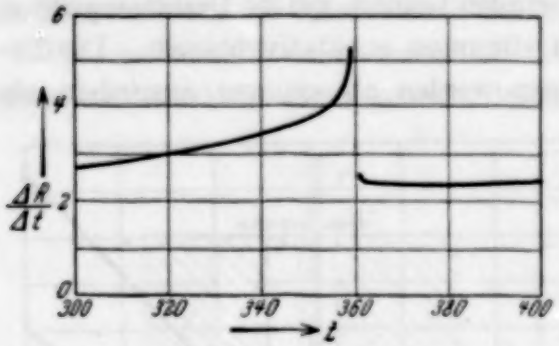


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit für den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes.

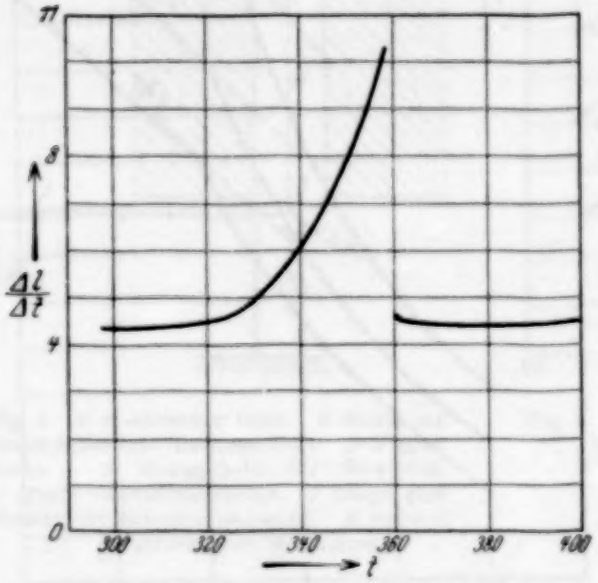


Fig. 5. Temperaturverlauf für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Die Tabelle 1 zeigt, wie der Koeffizient der linearen Dehnung sich unterhalb und oberhalb des Curiepunktes mit der Temperatur ändert.

Betrachten wir nun die Größe der Druckverschiebung des Curiepunktes, so sehen wir, daß die Anlegung einer Spannung eine Dehnung in der einen und eine Kontraktion in den beiden anderen Richtungen hervorruft. Wir können untersuchen, welchen Einfluß das auf das Wechselwirkungsintegral J_0 hat, das proportional e^{-r} ist, wo r den Abstand zwischen den aufeinander wirkenden Elektronen bedeutet. Ist l die durch die Spannung T pro

Tabelle 1.

Temperatur in ° C	Linearer Ausdehnungskoeffizient	Temperatur in ° C	Linearer Ausdehnungskoeffizient
50	$1{,}47 \cdot 10^{-5}$	320	$2{,}02 \cdot 10^{-5}$
100	1,52	330	2,19
160	1,60	340	2,56
200	1,65	350	3,23
240	1,70	355	3,47
280	1,80	370	1,96
300	1,84	380	1,74
310	1,90	390	1,76

Längeneinheit bewirkte Dehnung und ϱ die Kontraktion in den dazu senkrechten Richtungen, so können wir schreiben, wenn wir T in die z-Richtung legen:

$$J_\theta \sim e^{-\{(x^2+y^2)(1-\varrho)^2+z^2(1+l)^2\}^{1/2}}.$$

Um die gesamte Wechselwirkung, die von allen Elektronen ausgeübt wird, zu erhalten, verwenden wir Polarkoordinaten und integrieren diesen Ausdruck zwischen $r = 0$ bis ∞, $\Theta = \frac{\pi}{2}$ bis $-\frac{\pi}{2}$ und $\varphi = 0$ bis 2π. Das Integral hat den Wert

$$\frac{8\pi}{(1-\varrho)^2(1+l)}.$$

Da unsere Kenntnis des Youngschen Moduls und des Poissonschen Verhältnisses für Nickel für Temperaturen beim Curiepunkt sehr ungenau ist, kann man die Änderungen von J_θ quantitativ nicht verfolgen; aber der qualitative Verlauf wird unmittelbar deutlich. Bei den benutzten Belastungen ist dies praktisch eine gerade Linie; die beobachteten Werte sind in Fig. 6 durch Kreuze bezeichnet.

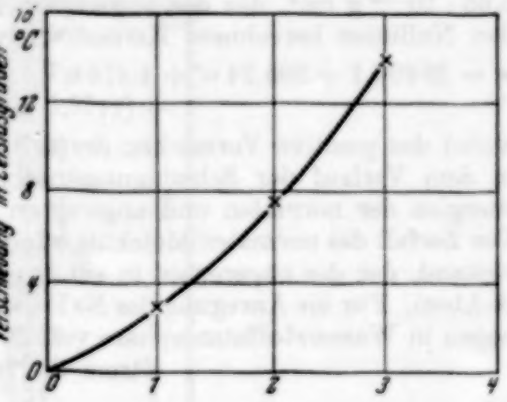


Fig. 6.

Bezüglich des Betrages der Druckverschiebung des Curiepunktes stimmen die verschiedenen Methoden nicht überein. Da die Ergebnisse der Widerstandsmessungen für die genauesten gehalten werden, werden sie allein gegeben. Der Betrag der Verschiebung hängt bis zu einem gewissen Grade von der Vorbehandlung des Drahtes ab. Die benutzten Proben stammten von einer Rolle Handelsnickeldraht, dessen Zusammensetzung nicht untersucht worden ist.

Herrn Professor D. M. Bose gebührt mein bester Dank für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

Calcutta, Ghosh Physical Laboratory, University College of Science.

Das Emissionsspektrum des Natriumhydrids.

Von **Takeo Hori** in Port Arthur.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1931.)

Das in der Gegend von 3680 bis 4450 Å auftretende Absorptionsspektrum des Natriumhydrids[1]) wurde durch das Emissionsspektrum ergänzt, welches sich von 3540 bis 5050 Å erstreckt und viel komplizierter als das Absorptionsspektrum ist. Als Folge der Analyse, die nur mit Hilfe der des Absorptionsspektrums durchführbar ist, erweist sich, daß das ganze Spektrum einem System $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ angehört. Das Trägheitsmoment des Normalzustandes ergibt sich gleich $5{,}65 \cdot 10^{-40}$ g cm², das des angeregten Zustandes $14{,}66 \cdot 10^{-40}$ g cm². Die aus den Nullinien berechnete Kernschwingungsformel lautet:

$$\nu = 23696{,}1 + 335{,}24\,u' + 4{,}416\,u'^2 - 0{,}3147\,u'^3 + 0{,}00756\,u'^4 - 0{,}000089\,u'^5 - (1170{,}8\,u'' - 18{,}9\,u''^2),$$

wobei das positive Vorzeichen des dritten Gliedes eine merkwürdige Anomalie in dem Verlauf der Schwingungsintervalle $\Delta\,\nu'$ aufweist. Die Dissoziationsenergien der normalen und angeregten Zustände betragen 2,24 und 1,47 Volt. Der Zerfall des normalen Moleküls erfolgt in ein Na- und ein H-Atom im Grundzustand, der des angeregten in ein angeregtes $2\,^2P$-Na-Atom und ein normales H-Atom. Für die Anregung des NaH-Bandenspektrums eignet sich ein Natriumbogen in Wasserstoffatmosphäre von 20 cm Druck (Betriebsspannung 450 Volt, Strom 2,5 bis 3 Amp.).

Im vergangenen Jahre habe ich ein neues Absorptionsspektrum von Natriumhydrid[1]) in der Gegend von 3680 bis 4450 Å gefunden und durch Analyse festgestellt, daß das Bandensystem zu einem Übergangstypus $^1\Sigma \leftarrow {}^1\Sigma$ gehört. Die Untersuchung über das entsprechende Emissionsspektrum wurde wegen der ungenügenden Betriebsspannung, die uns damals zur Verfügung stand, bis heute aufgeschoben.

In der vorliegenden Arbeit ist das neu aufgefundene Emissionsspektrum von NaH mitgeteilt, welches in der Gegend von 3540 bis 5050 Å aus ungefähr 1600 Linien besteht und viel verwickelter als das Absorptionsspektrum ist. In der gemeinsamen Gegend decken sich aber alle Absorptionslinien mit Linien des Emissionsspektrums. Die Erweiterung der Analyse ließ sich also ohne weiteres durchführen, so weit, daß fast sämtliche Emissionslinien eingeordnet werden konnten.

---

[1]) T. Hori, ZS. f. Phys. **62**, 352, 1930.

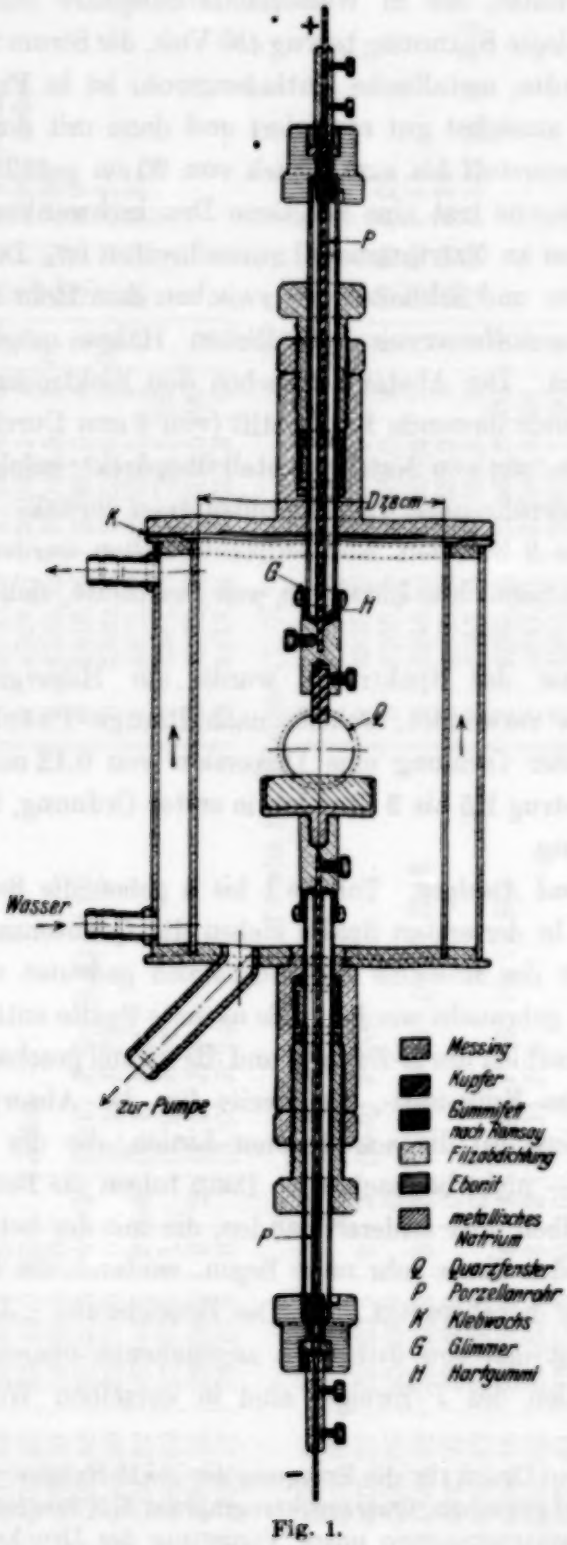

+
P
D 18 cm
K
G
H
Q
Wasser
zur Pumpe
P
−
Messing
Kupfer
Gummifett nach Ramsay
Filzabdichtung
Ebonit
metallisches Natrium
Q Quarzfenster
P Porzellanrohr
K Klebwachs
G Glimmer
H Hartgummi

Fig. 1.

Experimentelles. Es wurde für die Anregung der NaH-Banden ein Natriumbogen benutzt, der in Wasserstoffatmosphäre von 20 cm Druck brannte. Die angelegte Spannung betrug 450 Volt, der Strom 2,5 bis 3,0 Amp. Das dafür verwandte, metallische Entladungsrohr ist in Fig. 1 dargestellt. Dies Rohr wurde zunächst gut evakuiert und dann mit durch Elektrolyse hergestelltem Wasserstoff bis zum Druck von 20 cm gefüllt[1]). Nach dem Entzünden des Bogens trat eine langsame Druckschwankung ein, die den Sorptionsvorgängen an Natriummetall zuzuschreiben ist. Der Druck wurde daher durch Öffnen und Schließen der zwischen dem Rohr und der Pumpe sowie dem Wasserstoffreservoir befindlichen Hähne möglichst konstant ($\pm$ 3 mm) gehalten. Der Abstand zwischen den Elektroden war ungefähr 5 mm. Der als Anode dienende Kupferstift (von 5 mm Durchmesser) wurde während der Entladung von Natriummetall überdeckt; infolgedessen traten die von Kupfer herrührenden Linien vollkommen zurück. Die Entladung konnte mindestens 3 Stunden lang aufrechterhalten werden, bis sich das Natrium aus dem Schälchen hinaus so weit zerstreute, daß die Entladung unruhig wurde.

Zur Aufnahme des Spektrums wurde ein Hilgergitter von 2 m Krümmungsradius verwendet, welches nach Runge-Paschen aufgestellt wurde und in erster Ordnung eine Dispersion von 0,12 mm/Å gab. Die Belichtungszeit betrug 1,5 bis 3 Stunden in erster Ordnung, 3 bis 5 Stunden in zweiter Ordnung.

Ergebnisse und Analyse. Tabelle 1 bis 4 geben die Seriendarstellung der Einzellinien. In der ersten Spalte stehen die Quantenzahlen K, die als Gesamtdrehimpuls des Moleküls im Endzustand gedeutet und zur Numerierung der Linien gebraucht werden. Die nächste Spalte enthält die Wellenlängen und Wellenzahlen des R-Zweiges und die visuell geschätzte Intensität, die erstere für das Emissions-, die zweite für das Absorptionsspektrum (0 schwache Linien; 00 die schwächsten Linien, die der Messung noch zugänglich sind; — nicht beobachtet). Dann folgen die Bemerkungen, wie z. B. Linien derselben oder anderer Banden, die mit der betreffenden Linie zusammenfallen oder dieser sehr nahe liegen, wodurch die Meßgenauigkeit mehr oder minder herabgesetzt ist. Die Bezeichnung „John." bedeutet die Linien, die mit den von Johnson angegebenen übereinstimmen (vgl. unten). Die Linien des P-Zweiges sind in derselben Weise angegeben.

[1]) Der geeignete Druck für die Erregung der NaH-Banden wurde im voraus mit Hilfe eines Hilgerschen Quarzspektrographen E 2 bestimmt, indem man eine Reihe von Spektrogrammen unter Variierung des Druckes mit derselben Belichtungszeit aufnahm.

Tabelle 1a. Bande (0, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
4	4301,14	23243,1	2	00	(9, 0) *P* 33; John.	4	—	—	—	—	
5	4305,97	23217,1	0	00		5	4313,71	23175,4	3	2	(4, 1) *R* 12; John.
6	4311,66	23186,4	00			6	4320,79	23137,4	3	2	(3, 1) *R* 5; John.
7	4318,63	23149,0	00		John.	7	4329,27	23092,1	1		(7, 1) *R* 24; John.
8	4326,57	23106,5	00			8	4338,59	23042,5	3	00	(6, 0) *P* 28
9	4335,58	23058,5	3	2	(3, 1) *P* 6; (6, 1) *P* 20	9	4348,96	22987,6	4	3	(3, 1) *R* 9
10	4345,93	23003,6	0		(8, 1) *P* 26	10	4360,74	22925,5	2	00	(7, 1) *P* 24
11	4357,22	22944,0	2	00	(6, 1) *P* 21	11	4373,32	22859,5	1		(8, 1) *P* 27
12	4369,89	22877,5	1		(5, 0) *R* 28	12	4387,53	22785,5	00		
13	4383,54	22806,2	2	2	(2, 1) *R* 4	13	4402,79	22706,5	00		
14	4398,72	22727,5	0		(3, 0) *R* 24	14	4419,21	22622,2	0		

Tabelle 1b. Bande (1, 0).

0	4230,62	23630,6	3	2	(5, 1) *P* 9	0	—	—	—	—	
1	4231,03	23628,3		00		1	4233,09	23616,8		00	
2	4232,37	23620,8	2	3	(2, 0) *P* 10	2	4235,89	23601,2	00	00	
3	4234,86	23606,9		0		3	4239,69	23580,0	2	0	(8, 0) *P* 29
4	4238,22	23588,2	3	3	(3, 0) *P* 15; (6, 1) *R* 16	4	4244,50	23553,6	0	0	(2, 0) *P* 11
5	4242,92	23562,0		0		5	4250,48	23520,2	1	1	(6, 0) *R* 26
6	4248,49	23531,2		0		6	4257,34	23482,3	2	3	(2, 0) *P* 12; (4, 1) *P* 4
7	4255,16	23494,3	4	4	(3, 0) *P* 16; (4, 1) *R* 5	7	4265,56	23436,8	00	0	
8	4262,80	23452,2	2	2	(4, 1) *P* 5	8	4247,61	23387,4	00	0	
9	4271,61	23403,8	00	0		9	4284,82	23331,7	00	0	
10	4281,56	23349,4	00	0		10	4296,08	23270,5	00	0	
11	4292,47	23290,1	0	0		11	4308,40	23204,0	3	1	(6, 1) *R* 20; John.
12	4304,70	23224,0	00	0		12	4321,98	23131,0	0	0	John.
13	4317,79	23153,5	1	1	(3, 1) *P* 3	13	4336,43	23054,0	2	00	(7, 1) *P* 23
14	4332,18	23076,6	2	00	(6, 0) *R* 29	14	4352,28	22970,0	0		
15	4347,65	22994,5	00			15	4369,18	22881,2	0		
16	4364,37	22906,4	1		(7, 0) *P* 31	16	4387,28	22786,8	4	1	(4, 1) *R* 17
17	4382,24	22813,0	3		(4, 0) *R* 26	17	4406,58	22687,0	00		
18	4401,24	22714,5	00			18	4427,01	22582,3	3	2	(2, 1) *R* 10

Tabelle 1c. Bande (2, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	4169,09	23979,3	3	0	(7, 0) *P* 24	0	—	—	—	—	
1	4169,30	23978,1		0		1	4171,32	23966,5		0	
2	4170,64	23970,4	00	1		2	4174,02	23951,0		0	
3	4172,99	23956,9	00	1		3	4177,73	23929,7	0	2	(3, 0) *R* 12
4	4176,38	23937,5	0	2		4	4183,44	23902,8	1	2	
5	4180,80	23912,2	1	2		5	4188,19	23870,0	2	2	(7, 0) *R* 26
6	4186,15	23881,6	1	2		6	4194,98	23831,3	1	2	
7	4192,63	23844,7	1	2		7	4202,76	23787,2	1	2	
8	4200,08	23802,4	1	2		8	4211,55	23737,6	1	2	
9	4208,62	23754,1	1	2	(10, 0) *P* 32	9	4221,48	23681,7	1	2	
10	4218,11	23700,6	1	2		10	4232,37	23620,8	2	3	(1, 0) *R* 2
11	4228,74	23641,1	1	2		11	4244,34	23554,2	1	2	(1, 0) *P* 4
12	4240,46	23575,7	2	1	(10, 0) *P* 33	12	4257,34	23482,3	2	3	(1, 0) *P* 6; (4, 1) *P* 4
13	4253,18	23505,2	2	1		13	4271,51	23404,4	1	2	(8, 1) *P* 23
14	4267,04	23428,9	1	0		14	4286,67	23321,6	2	2	(3, 0) *R* 19
15	4282,02	23346,9	1	0		15	4303,16	23232,2	4	1	(5, 1) *R* 16
16	4297,98	23260,2	1	00		16	4320,44	23139,3	0	0	
17	4315,27	23167,0	1	00		17	4339,18	23039,4	2	00	(8, 1) *R* 27
18	4333,62	23068,9	1			18	4358,70	22936,2	3	3	(3, 1) *R* 10
19	4353,21	22965,1	1			19	4379,88	22825,3	4	1	(2, 1) *R* 3; (6, 1) *P* 22
20	4373,84	22856,8	5	3	(3, 1) *P* 10; (3, 0) *R* 23	20	4401,92	22711,0	0		
21	4395,72	22743,0	0			21	4425,06	22592,2	2		(6, 0) *R* 32
22	4418,80	22624,3	0			22	4449,65	22467,4	0		
23	4443,14	22500,3	0			23	4475,55	22337,4	4		(3, 1) *R* 18
24	4468,69	22371,7	00		(5, 0) *P* 30	24	4502,62	22203,1	7		(3, 1) *P* 18; (6, 1) *R* 28
25	4495,64	22237,6	00			25	4530,99	22064,1	0		
26	4523,78	22099,2	5		(3, 1) *P* 19	26	4560,61	21920,8	00		
27	4553,50	21955,0	0			27	4591,62	21772,7	3		(4, 1) *R* 26
28	4584,11	21808,4	4		(5, 1) *P* 27; (5, 2) *R* 20	28	4624,08	21619,9	00		
29	4616,18	21656,9	0								
30	4649,48	21501,8	5		(2, 2) *R* 10						

Tabelle 1d. Bande (3, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	4108,37	24333,7	00	0		0	—	—	—	—	
1	4108,65	24332,0	3	7	(4, 0) *P* 10	1	4110,62	24320,4		0	
2	4110,00	24324,1	0	4		2	4113,28	24304,7	0	2	
3	4112,22	24310,9	2	5	(7, 1) *R* 11	3	4116,82	24283,8	0	3	(10, 0) *R* 30
4	4115,49	24291,6	1	5		4	4121,39	24256,8	3	3	(11, 0) *P* 31
5	4119,78	24266,3	5	9	(4, 0) *P* 11	5	4126,99	24223,9	2	4	
6	4124,95	24235,9	6	8	(5, 0) *R* 17	6	4133,52	24185,7	2	4	
7	4131,22	24199,1	2	5		7	4141,10	24141,4	3	4	(4, 0) *R* 14
8	4138,50	24156,6	4	5	(7, 1) *P* 12	8	4149,63	24091,8	3	5	(6, 1) *P* 7
9	4146,71	24108,7	5	8	(6, 1) *R* 8; (5, 0) *P* 17; (9, 0) *R* 29	9	4159,19	24036,4	2	4	
10	4155,95	24055,1	2	4		10	4169,75	23975,5	2	3	
11	4166,24	23995,7	3	3		11	4181,44	23908,5	3	4	(5, 1) *R* 2; (8, 1) *R* 20.
12	4177,61	23930,4	3	2	(2, 0) *P* 3	12	4194,05	23836,6	2	2	
13	4189,91	23860,2	2	2		13	4207,75	23759,0	4	2	(9, 0) *P* 30
14	4203,31	23784,1	2	1		14	4222,50	23676,0	3	2	
15	4217,75	23702,7	3	3	(5, 1) *R* 16	15	4238,22	23588,2	3	3	(1, 0) *R* 4; (6, 1) *R* 16
16	4233,37	23615,2	2	1		16	4255,16	23494,3	4	4	(1, 0) *R* 7; (4, 1) *R* 5
17	4250,00	23522,8	1	1	(7, 1) *P* 19	17	4273,22	23395,0	3	0	(10, 0) *P* 34
18	4267,82	23424,6	3	0	(7, 0) *R* 29	18	4292,31	23290,9	2	0	
19	4286,67	23321,6	2	2	(2, 0) *P* 14	19	4312,46	23182,1	2	00	
20	4306,57	23213,8	3	2	(4, 0) *P* 23; (4, 1) *P* 10	20	4333,88	23067,6	2	00	
21	4327,79	23100,0	1		John.	21	4356,45	22948,0	2	00	
22	4350,15	22981,3	4	00	(6, 1) *R* 22	22	4380,20	22823,6	1		
23	4373,86	22856,8	5	3	(2, 0) *R* 20; (3, 1) *P* 10	23	4405,29	22693,6	6	1	(7, 1) *R* 27; (4, 1) *R* 18
24	4398,50	22728,7	0		(0, 0) *R* 14	24	4431,32	22560,3	6	2	(2, 1) *P* 9; (4, 1) *P* 18
25	4424,37	22595,8	3		(3, 1) *R* 19	25	4458,75	22421,5	0		
26	4451,77	22456,7	0			26	4487,43	22278,2	0		
27	4480,26	22313,9	0			27	4517,41	22130,4	00		(0, 1) *R* 3
28	4510,03	22166,6	0			28	4548,78	21977,8	00		
29	4541,37	22013,6	00			29	4581,37	21821,4	0		

Tabelle 1e. Bande (4, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	4048,95	24690,8	3	7	(5, 0) *P* 10	0	—	—	—	—	
1	4049,23	24689,1		2		1	4051,11	24677,6		0	
2	4050,50	24681,4	0	4		2	4053,69	24661,9	00	2	
3	4052,73	24667,8	1	4	(8, 1) *R* 11	3	4057,16	24640,8	0	3	
4	4055,91	24648,4	1	5		4	4061,61	24613,9	2	4	(11, 0) *R* 30
5	4059,99	24623,7	7	10	(5, 0) *P* 11; (8, 0) *R* 23	5	4067,03	24581,1	2	5	
6	4065,14	24592,5	4	8	(6, 0) *R* 17	6	4073,40	24542,6	3	6	(7, 1) *R* 6
7	4071,20	24555,9	2	6		7	4080,78	24498,2	3	9	(5, 0) *R* 14
8	4078,24	24513,5	2	6	(8, 1) *P* 12	8	4089,06	24448,6	2	6	
9	4086,22	24465,6	8	9	(6, 0) *P* 17; (7, 1) *R* 8	9	4098,36	24393,1	3	6	
10	4095,25	24411,7	2	6		10	4108,65	24332,0	4	7	(3, 0) *R* 1
11	4105,23	24352,3	3	5		11	4119,89	24265,7	5	9	(3, 0) *R* 5
12	4116,22	24287,3	3	5		12	4132,20	24193,4	4	5	
13	4128,20	24216,8	4	4		13	4145,47	24115,9	3	4	
14	4141,20	24140,8	3	4	(3, 0) *P* 7	14	4159,81	24032,8	3	4	
15	4155,33	24058,7	3	3		15	4175,15	23944,5	5	4	(7, 1) *R* 16
16	4170,37	23972,0	3	1		16	4191,54	23850,9	3	2	
17	4186,57	23879,2	3	1		17	4209,10	23751,4	1	2	
18	4203,79	23781,4	3	1		18	4227,63	23647,7	1	2	
19	4222,27	23677,3	2	0		19	4247,30	23537,7	1	0	
20	4241,57	23569,6	3	0	(5, 0) *R* 23	20	4268,04	23423,4	1	0	
21	4262,20	23455,5	2	0		21	4290,00	23303,4	1	0	
22	4283,77	23337,4	2	0		22	4312,93	23179,6	3	2	(3, 1) *R* 3; (7, 1) *P* 22
23	4306,57	23213,8	3	2	(3, 0) *R* 20; (4, 1) *P* 10	23	4337,10	23050,4	4	0	(5, 1) *R* 18
24	4330,55	23085,3	1			24	4362,35	22917,0	4	0	(5, 1) *P* 18
25	4355,79	22951,5	5	0	(5, 1) *R* 19	25	4388,99	22777,9	1		
26	4382,24	22813,0	3		(1, 0) *R* 17	26	4416,79	22634,5	1		
27	4409,78	22670,5	1			27	4445,85	22486,6	6		(3, 1) *P* 15
28	4438,64	22523,1	0			28	4476,12	22334,6	1		
29	4468,99	22370,2	3		(2, 1) *P* 12	29	4507,70	22178,1	0		
						30	4540,57	22017,5	00		
						31	4574,85	21852,5	00		
						32	4610,57	21683,2	00		

Tabelle 1f. Bande (5, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	3990,91	25049,9	2	7	(6, 0) *P* 10	0	—	—	—	—	
1	3991,13	25048,5	00	2		1	3993,00	25036,8	1	1	
2	3992,39	25040,6	4	7	(7, 0) *R* 16	2	3995,52	25021,0	1	2	
3	3994,58	25026,9	2	4		3	3998,88	25000,0	1	3	
4	3997,67	25007,5	2	5		4	4003,23	24972,8	1	4	
5	4001,68	24982,5	4	8	(6, 0) *P* 11	5	4008,46	24940,2	2	5	
6	4006,66	24951,4	2	6		6	4014,64	24901,8	2	5	
7	4012,58	24914,6	2	6		7	4021,80	24857,5	3	6	
8	4019,42	24872,2	3	6		8	4029,92	24807,4	3	6	
9	4027,22	24824,0	3	6		9	4038,91	24752,2	3	6	(10, 0) *R* 27
10	4035,99	24770,1	3	6	(12, 0) *R* 31	10	4048,95	24690,8	3	7	(4, 0) *R* 0
11	4045,72	24710,5	3	6		11	4059,99	24623,7	7	10	(4, 0) *R* 5; (8, 0) *R* 23
12	4056,47	24645,0	3	5		12	4071,90	24551,7	3	6	
13	4068,16	24574,2	3	5		13	4084,85	24473,8	3	5	
14	4080,78	24498,2	3	9	(4, 0) *P* 7	14	4098,84	24390,3	4	7	(6, 0) *R* 19
15	4094,56	24415,8	3	5		15	4113,74	24301,9	4	4	
16	4109,92	24328,7	5	5	(8, 0) *P* 24	16	4129,68	24208,1	6	4	(8, 1) *R* 17
17	4124,95	24235,9	6	8	(3, 0) *R* 6	17	4146,71	24108,7	5	8	(3, 0) *R* 9; (6, 1) *R* 8; (9, 0) *R* 29
18	4141,68	24138,0	3	2		18	4164,72	24004,5	4	2	
19	4159,51	24034,5	2	2		19	4183,79	23895,1	3	3	(5, 1) *R* 3
20	4178,38	23926,0	3	1	(10, 0) *P* 31	20	4203,96	23780,4	3	2	
21	4198,38	23812,0	3	0	(5, 1) *P* 5	21	4225,27	23660,5	4	1	(6, 0) *R* 25; (7, 1) *R* 19
22	4219,34	23693,7	2	0		22	4247,61	23536,0	4	2	(4, 1) *R* 3; (11, 0) *P* 35
23	4241,56	23569,6	3	0	(4, 0) *R* 20	23	4271,11	23406,6	3		
24	4264,92	23440,5	2			24	4295,71	23272,5	3	2	(6, 1) *P* 18; (4, 1) *P* 9
25	4289,35	23307,0	3	0	(6, 1) *R* 19	25	4321,48	23133,7	2		
26	4314,96	23168,7	2		(6, 1) *P* 19	26	4348,49	22990,0	1		
27	4341,83	23025,3	2			27	4376,61	22842,4	1		
28	4369,89	22877,5	1		(0, 0) *R* 12	28	4406,04	22689,8	1		
29	4399,21	22725,0	2		(8, 0) *P* 34	29	4436,73	22532,8	1		
30	4429,69	22568,6	1			30	4468,69	22371,7	00		(2, 0) *R* 24
31	4461,51	22407,7	0			31	4501,85	22206,9	1		
32	4494,63	22242,6	0			32	4536,48	22037,4	4		(4, 2) *R* 13

Tabelle 1g. Bande (6, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	3934,30	25410,3		0		0	—	—	—	—	
1	3934,58	25408,5	4	7	(7, 0) *P* 10; (13, 0) *P* 28; (11, 1) *P* 14	1	3936,37	25396,9		2	
2	3935,79	25400,7	1	4		2	3938,75	25381,6	1	4	
3	3937,90	25387,1	2	5		3	3942,05	25360,4	4	7	(7, 0) *R* 12
4	3940,95	25367,4	2	5		4	3946,25	25333,4	3	7	(9, 0) *R* 20
5	3944,96	25341,7	5	10	(7, 0) *P* 11; (15, 0) *R* 33	5	3951,42	25300,2	4	8	(8, 0) *R* 17
6	3949,77	25310,8	3	9	(10, 0) *R* 23; (9, 0) *P* 19	6	3957,47	25261,5	2	6	
7	3955,54	25273,9	3	7		7	3964,46	25217,0	4	8	(9, 0) *R* 21
8	3962,24	25231,2	3	7		8	3972,33	25167,0	2	7	
9	3969,86	25182,7	3	7		9	3981,11	25111,5	2	6	
10	3978,39	25128,7	6	9	(7, 0) *R* 15	10	3990,91	25049,9	2	7	(5, 0) *R* 0
11	3987,86	25069,0	3	6		11	4001,68	24982,5	4	8	(5, 0) *R* 5
12	3998,40	25003,0	3	5		12	4013,25	24910,4	3	5	
13	4009,78	24932,0	3	5		13	4025,86	24832,4	3	5	
14	4022,13	24855,4	3	5		14	4039,48	24748,7	3	5	(8, 0) *R* 22
15	4035,52	24773,0	3	5		15	4054,06	24659,7	3	3	
16	4049,85	24685,3	3	4		16	4069,62	24565,4	3	3	
17	4065,14	24592,5	4	8	(4, 0) *R* 6	17	4086,22	24465,6	8	9	(4, 0) *R* 9; (7, 1) *R* 8
18	4081,51	24493,8	5	2	(8, 0) *R* 24	18	4103,72	24361,3	3	2	
19	4098,83	24390,3	4	7	(5, 0) *P* 14	19	4122,27	24251,7	4	2	
20	4117,24	24281,3	4	1		20	4141,92	24136,6	4	1	
21	4136,76	24166,7	4	1		21	4162,69	24016,2	4	1	
22	4157,20	24047,9	3	0		22	4184,44	23891,4	4	1	(6, 1) *R* 12
23	4178,84	23923,4	6	0	(8, 0) *R* 28; (11, 0) *R* 34; (9, 0) *P* 29	23	4207,31	23761,5	4	00	(7, 1) *R* 18
24	4201,64	23793,6	3			24	4231,29	23626,8	3		
25	4225,34	23660,1	4	1	(5, 0) *P* 21; (7, 1) *R* 19	25	4256,37	23487,6	3		
26	4250,37	23520,8	2	1	(1, 0) *P* 5	26	4282,67	23343,4	2		
27	4276,39	23377,7	2			27	4310,06	23195,0	2		
28	4303,68	23229,4	2			28	4338,59	23042,5	3	00	(0, 0) *P* 8
29	4332,19	23076,6	2	00	(1, 0) *R* 14	29	4368,43	22885,1	2		
30	4361,87	22919,5	2			30	4399,38	22724,1	4	2	(3, 1) *P* 12
31	4392,86	22757,8	1			31	4431,69	22558,4	1		
32	4425,06	22592,2	2		(2, 0) *P* 21	32	4465,28	22388,8	0		

Tabelle 1h. Bande (7, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	3879,30	25770,6	3	2	(10, 0) *P* 18; (12, 1) *R* 15	0	—	—	—	—	
1	3879,61	25768,5		2		1	3881,33	25757,1	00	1	
2	3880,78	25760,7	0	3		2	3883,66	25741,6	0	4	
3	3882,94	25746,4	5	9	(9, 0) *R* 16; (15, 1) *P* 23	3	3886,93	25720,0	1	5	
4	3885,87	25727,0	2	6		4	3890,99	25693,2	2	6	(12, 0) *P* 24
5	3889,71	25701,6	2	6		5	3895,99	25660,2	2	6	
6	3894,44	25670,4	3	6		6	3901,91	25621,2	3	6	(15, 1) *R* 25
7	3900,12	25633,0	3	6		7	3908,73	25576,5	2	6	
8	3906,70	25589,8	3	6		8	3916,41	25526,4	3	6	
9	3914,09	25541,5	3	6		9	3925,04	25470,3	3	6	
10	3922,53	25486,6	3	6		10	3934,58	25408,5	4	7	(6, 0) *R* 1; (13, 0) *P* 28; (11, 1) *P* 14
11	3931,81	25426,4	3	6		11	3944,96	25341,7	5	10	(6, 0) *R* 5; (15, 0) *R* 33
12	3942,05	25360,4	4	7	(6, 0) *P* 3	12	3956,42	25268,3	3	6	
13	3953,19	25288,9	5	6	(10, 0) *P* 22	13	3968,74	25189,8	3	5	
14	3965,28	25211,8	3	6		14	3981,99	25106,0	3	5	
15	3978,39	25128,7	6	9	(6, 0) *R* 10	15	3996,22	25016,6	3	4	
16	3992,39	25040,6	4	7	(5, 0) *R* 2	16	4011,38	24922,1	4	3	(12, 0) *P* 29
17	4007,33	24947,2	4	3		17	4027,57	24821,9	3	3	
18	4023,28	24848,3	3	2		18	4044,71	24716,7	3	•	• durch *K*-Linie überdeckt
19	4040,18	24744,4	3	2		19	4062,83	24606,5	3	1	
20	4058,21	24634,5	2	1		20	4082,02	24490,8	3	1	
21	4077,17	24519,9	2	0		21	4102,23	24370,1	3	0	
22	4097,26	24399,7	2	0		22	4123,44	24244,8	4	0	
23	4118,25	24275,3	2	0		23	4145,80	24114,0	4		
24	4140,43	24145,3	3	0		24	4169,09	23979,3	3	0	(2, 0) *R* 0
25	4163,74	24010,1	4	1	(6, 1) *R* 10	25	4193,59	23839,2	3		
26	4188,06	23870,7	2	2	(2, 0) *P* 5	26	4219,17	23694,7	3		
27	4213,50	23726,6	2			27	4245,86	23545,8	2		(4, 1) *P* 1
28	4239,98	23578,4	2			28	4273,60	23392,9	4	0	(5, 1) *R* 14
29	4267,82	23424,6	3	0	(3, 0) *R* 18	29	4302,74	23234,5	1		
30	4296,75	23266,9	2			30	4332,91	23072,7	1		(3, 1) *R* 7
31	4326,87	23104,9	1		John.	31	4364,37	22906,4	1		(1, 0) *R* 16
32	4358,28	22938,4	1			32	4397,09	22735,9	1		
33	4390,94	22767,8	1			33	4430,99	22562,0	0		(8, 1) *P* 29

Tabelle 1i. Bande (8, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	3825,95	26129,9	0	1	(15, 1) *P* 20	0	—	—	—	—	
1	3826,24	26127,9		2		1	3827,88	26116,7		1	
2	3827,47	26119,5	0	4		2	3830,22	26100,8	1	3	
3	3829,45	26106,0	2	5	(13, 1) *R* 15	3	3833,36	26079,4	2	5	
4	3832,43	26085,7	2	6		4	3837,39	26052,0	2	6	(12, 1) *P* 10
5	3836,18	26060,2	2	6		5	3842,25	26019,1	4	7	(11, 0) *R* 20
6	3840,87	26028,4	3	6		6	3848,09	25979,6	5	10	(9, 0) *P* 12; (10, 0) *P* 16
7	3846,41	25990,9	3	6		7	3854,67	25935,2	2	6	
8	3852,83	25947,6	3	6		8	3862,20	25884,7	2	6	
9	3860,19	25898,1	4	10	(14, 0) *R* 28; (10, 0) *R* 18	9	3870,64	25828,2	3	6	
10	3868,35	25843,5	4	6		10	3879,99	25766,1	4	6	(11, 1) *P* 9
11	3877,47	25782,7	4	6		11	3890,19	25698,4	4	6	
12	3887,46	25716,5	4	6		12	3901,32	25625,1	3	5	
13	3898,37	25644,5	3	5		13	3913,36	25546,3	3	5	
14	3910,26	25566,5	3	5		14	3926,34	25461,8	3	4	
15	3923,02	25483,4	3	5		15	3940,22	25372,1	3	4	
16	3936,67	25395,0	3	4		16	3955,04	25277,1	3	4	
17	3951,42	25300,2	4	8	(6, 0) *P* 5	17	3970,88	25176,2	3	4	
18	3966,98	25201,0	3	4		18	3987,57	25070,9	4	4	(9, 0) *P* 21
19	3983,57	25096,0	5	3	(9, 0) *R* 22	19	4005,31	24959,8	3	1	
20	4001,22	24585,3	3	1		20	4024,11	24843,2	3	1	
21	4019,70	24870,5	3	0		21	4043,74	24722,6	2	*	* durch *K*-Linie überdeckt
22	4039,32	24749,7	3	5	(6, 0) *P* 14	22	4064,56	24596,0	2	0	
23	4059,99	24623,7	7	10	(5, 0) *P* 11; (4, 0) *R* 5	23	4086,37	24464,7	2		
24	4081,52	24493,8	5	2	(6, 0) *R* 18	24	4109,22	24328,7	5	5	(5, 0) *R* 16
25	4104,25	24358,1	3			25	4133,09	24188,2	2		
26	4128,04	24217,8	3			26	4157,96	24043,5	4		(6, 1) *P* 8
27	4152,99	24072,3	3			27	4184,10	23893,3	2		
28	4178,83	23923,4	6	0	(6, 0) *R* 23; (11, 0) *R* 34; *(9, 0) P 29*	28	4211,32	23738,9	2		
29	4206,00	23768,9	2			29	4239,69	23580,0	1	0	(1, 0) *P* 3
30	4234,18	23610,7	2			30	4269,08	23417,7	2		
31	4263,57	23447,8	3		(7, 1) *R* 21	31	4299,74	23250,7	2		
32	4294,25	23280,4	2			32	4331,60	23079,7	1		John.
						33	4364,72	22904,6	2		(9, 0) *R* 36
						34	4399,21	22725,0	2		(5, 0) *R* 29
						35	4434,70	22543,1	1		

Tabelle 1j. Bande (9, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	3825,95	26129,9	0	1	(15, 1) *P* 20	0	—	—	—	—	
1	3826,24	26127,9		2		1	3827,88	26116,7		1	
2	3827,47	26119,5	0	4		2	3830,22	26100,8	1	3	
3	3829,45	26106,0	2	5	(13, 1) *R* 15	3	3833,36	26079,4	2	5	
4	3832,43	26085,7	2	6		4	3837,39	26052,0	2	6	(12, 1) *P* 10
5	3836,18	26060,2	2	6		5	3842,25	26019,1	4	7	(11, 0) *R* 20
6	3840,87	26028,4	3	6		6	3848,09	25979,6	5	10	(9, 0) *P* 12; (10, 0) *P* 16
7	3846,41	25990,9	3	6		7	3854,67	25935,2	2	6	
8	3852,83	25947,6	3	6		8	3862,20	25884,7	2	6	
9	3860,19	25898,1	4	10	(14, 0) *R* 28; (10, 0) *R* 18	9	3870,64	25828,2	3	6	
10	3868,35	25843,5	4	6		10	3879,99	25766,1	4	6	(11, 1) *P* 9
11	3877,47	25782,7	4	6		11	3890,19	25698,4	4	6	
12	3887,46	25716,5	4	6		12	3901,32	25625,1	3	5	
13	3898,37	25644,5	3	5		13	3913,36	25546,3	3	5	
14	3910,26	25566,5	3	5		14	3926,34	25461,8	3	4	
15	3923,02	25483,4	3	5		15	3940,22	25372,1	3	4	
16	3936,67	25395,0	3	4		16	3955,04	25277,1	3	4	
17	3951,42	25300,2	4	8	(6, 0) *P* 5	17	3970,88	25176,2	3	4	
18	3966,98	25201,0	3	4		18	3987,57	25070,9	4	4	(9, 0) *P* 21
19	3983,57	25096,0	5	3	(9, 0) *R* 22	19	4005,31	24959,8	3	1	
20	4001,22	24585,3	3	1		20	4024,11	24843,2	3	1	
21	4019,70	24870,5	3	0		21	4043,74	24722,6	2	*	* durch *K*-Linie überdeckt
22	4039,32	24749,7	3	5	(6, 0) *P* 14	22	4064,56	24596,0	2	0	
23	4059,99	24623,7	7	10	(5, 0) *P* 11; (4, 0) *R* 5	23	4086,37	24464,7	2		
24	4081,52	24493,8	5	2	(6, 0) *R* 18	24	4109,22	24328,7	5	5	(5, 0) *R* 16
25	4104,25	24358,1	3			25	4133,09	24188,2	2		
26	4128,04	24217,8	3			26	4157,96	24043,5	4		(6, 1) *P* 8
27	4152,99	24072,3	3			27	4184,10	23893,3	2		
28	4178,83	23923,4	6	0	(6, 0) *R* 23; (11, 0) *R* 34; *(9, 0) P 29*	28	4211,32	23738,9	2		
29	4206,00	23768,9	2			29	4239,69	23580,0	1	0	(1, 0) *P* 3
30	4234,18	23610,7	2			30	4269,08	23417,7	2		
31	4263,57	23447,8	3		(7, 1) *R* 21	31	4299,74	23250,7	2		
32	4294,25	23280,4	2			32	4331,60	23079,7	1		John.
						33	4364,72	22904,6	2		(9, 0) *R* 36
						34	4399,21	22725,0	2		(5, 0) *R* 29
						35	4434,70	22543,1	1		

Tabelle 1j. Bande (9, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	3774,27	26487,7		0		0	—	—	—	—	
1	3774,63	26485,2		2		1	3776,17	26474,4	2	5	(10, 0) *P* 10
2	3775,80	26477,0	1	3	(15, 1) *R* 18	2	3778,44	26458,5	00	2	
3	3777,80	26462,9	0	4		3	3781,53	26436,8	0	4	
4	3780,71	26442,6	3	5	(13, 0) *R* 22	4	3785,46	26409,4	1	5	
5	3784,41	26416,7	2	5		5	3790,28	26375,8	2	5	
6	3789,01	26384,7	2	6	(12, 1) *R* 3	6	3795,89	26336,8	2	5	(14, 1) *P* 15
7	3794,40	26347,2	3	10	(10, 0) *R* 13	7	3802,42	26291,6	2	6	
8	3800,76	26303,1	3	6		8	3809,81	26240,6	4	8	(11, 0) *R* 18; (14, 1) *P* 16
9	3807,95	26253,4	3	6	(13, 1) *P* 12; (14, 1) *R* 17	9	3818,02	26184,2	4	7	(10, 0) *R* 15
10	3815,99	26198,1	3	6	(14, 0) *P* 25	10	3827,15	26121,7	2	5	
11	3824,93	26136,9	2	5		11	3837,22	26053,2	3	5	(14, 0) *R* 27
12	3834,72	26070,2	3	5		12	3848,09	25979,6	5	10	(8, 0) *P* 6; (10, 0) *P* 16
13	3845,42	25997,6	4	7	(10, 0) *R* 17	13	3859,84	25900,5	3	5	
14	3857,07	25919,1	3	5		14	3872,56	25815,4	4	5	
15	3869,62	25835,0	4	5	(12, 1) *P* 13	15	3886,14	25725,2	4	5	(13, 0) *P* 26
16	3882,94	25746,4	5	9	(7, 0) *R* 3; (15, 1) *P* 23	16	3900,59	25629,9	4	4	(11, 0) *P* 22
17	3897,39	25651,0	3	3		17	3816,10	25528,4	3	3	
18	3912,69	25550,7	3	3		18	3932,54	25421,7	3	2	(13, 0) *R* 29
19	3928,96	25444,8	3	2		19	3949,89	25310,0	3	9	(6, 0) *R* 6; (10, 0) *R* 23
20	3946,25	25333,4	3	7	(6, 0) *P* 4	20	3968,22	25193,1	3	1	
21	3964,35	25217,7	4	8	(6, 0) *P* 7	21	3987,57	25070,9	4	4	(8, 0) *P* 18
22	3983,57	25096,0	5	3	(8, 0) *R* 19	22	4007,87	24943,9	3	1	
23	4003,68	24970,0	3	0		23	4029,05	24812,8	3	0	
24	4024,87	24838,5	3	0		24	4051,43	24675,7	2	00	
25	durch *K*- (Verunreinigungs-) Linie überdeckt					25	4074,83	24534,0	2		
26	4070,35	24561,0	3			26	4099,17	24388,3	2		
27	4094,69	24415,0	1		(5, 0) *R* 15	27	4124,69	24237,4	3	0	(6, 1) *R* 4
28	4120,17	24264,0	1			28	4151,28	24082,2	4		(11, 0) *P* 32
29	4146,72	24108,7	5	8	(5, 0) *P* 17; (3, 0), *R* 9; (6, 1) *R* 8	29	4178,97	23922,6	6	0	(8, 0) *R* 28; (6, 0) *R* 23; (11, 0) *R* 34
30	4174,28	23949,5	3		(10, 0) *R* 32	30	4207,75	23759,0	4	2	(3, 0) *P* 13
31	4203,09	23785,3	1			31	4237,84	23590,3	2		
32	4232,91	23617,8	1			32	4268,90	23418,7	2		
33	4263,96	23445,8	1			33	4301,14	23243,1	2	00	(0, 0) *R* 4; John.
34	4296,30	23269,3	0			34	4334,73	23063,0	2		
35	4329,82	23089,2	0			35	4369,37	22880,2	2	3	(3, 1) *R* 11
36	4364,72	22904,6	2		(8, 0) *P* 33	36	4405,60	22692,0	1		
37	4400,69	22717,3	0			37	4442,94	22501,3	0		

Tabelle 1k. Bande (10, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	3724,46	26841,9		0		0	—	—	—	—	
1	3724,78	26839,6	1	3	(15, 1) *P* 13	1	3726,23	26829,2		0	
2	3725,87	26831,8	0	5		2	3728,47	26813,1	00	3	
3	3727,90	26817,2	2	5		3	3731,49	26791,4	2	5	(13, 0) *P* 18
4	3730,70	26797,0	2	5		4	3735,29	26764,1	3	7	(15, 1) *R* 15
5	3734,39	26770,5	1	5		5	3740,02	26730,2	2	6	(14, 1) *P* 10
6	3738,91	26738,2	2	6		6	3745,53	26690,9	2	6	
7	3744,24	26700,1	2	6		7	3751,91	26645,5	2	6	(13, 1) *P* 5
8	3750,45	26655,9	2	6		8	3759,12	26594,4	2	6	
9	3757,51	26605,8	2	6	(13, 1) *P* 5	9	3767,20	26537,4	2	5	
10	3765,42	26549,9	2	6		10	3776,16	26474,4	2	5	(9, 0) *P* 1
11	3774,17	26488,4	2	5		11	3785,91	26406,3	3	5	(13, 1) *R* 11
12	3783,79	26421,1	3	5		12	3796,61	26331,8	2	5	
13	3794,40	26347,2	3	10	(9, 0) *R* 7	13	3807,69	26252,2	2	5	
14	3805,71	26268,9	2	4		14	3820,63	26166,3	2	4	
15	3818,02	26184,2	4	7	(9, 0) *P* 9	15	3833,92	26075,6	3	4	
16	3831,21	26094,0	3	4		16	3848,09	25979,6	5	10	(8, 0) *P* 6; (9, 0) *P* 12
17	3845,32	25998,3	4	7	(9, 0) *R* 13	17	3863,29	25877,4	3	3	
18	3860,29	25897,5	4	10	(14, 0) *R* 28; (8, 0) *R* 9	18	3879,38	25770,0	3	2	(7, 0) *R* 0; (12, 1) *R* 15
19	3876,25	25790,8	3	2		19	3896,40	25657,5	3	1	
20	3893,15	25678,9	3	1		20	3914,26	25540,4	3	1	
21	3911,11	25561,7	3	1		21	3933,26	25417,0	3	1	
22	3929,90	25438,8	3	1		22	3953,19	25288,9	5	6	(7, 0) *R* 13
23	3949,66	25311,5	3	9	(6, 0) *R* 6; (9, 0) *P* 19	23	3973,99	25156,5	3	0	(15, 0) *R* 34
24	3970,34	25179,7	3	0		24	3995,88	25018,7	2		
25	3992,17	25042,0	2			25	4018,79	24876,1	3		
26	4014,89	24900,3	2			26	4042,53	24730,0	2		
27	4038,91	24752,2	3	6	(5, 0) *P* 9	27	4067,65	24577,3	2		
28	4063,65	24601,5	2			28	4093,55	24421,8	2		
29	4089,70	24444,8	2			29	4120,84	24260,1	2		
30	4116,73	24284,3	2	0	(3, 0) *P* 3	30	4148,92	24096,0	2		
31	4144,94	24119,0	2			31	4178,38	23926,0	3	1	(5, 0) *R* 20
32	4174,28	23949,5	3		(9, 0) *R* 30	32	4208,73	23753,5	0		(2, 0) *R* 9
33	4204,71	23776,2	1			33	4240,46	23575,7	2	1	(2, 0) *R* 12
34	4236,33	23598,7	1			34	4273,22	23395,0	3	0	(3, 0) *P* 17

Tabelle 11. Bande (11, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
3	3679,49	27170,0	1		(12, 0) *P* 10	3	3682,96	27144,4	00		
4	3682,40	27148,5	0			4	3686,87	27115,6	1	5	(13, 0) *R* 16
5	3686,00	27122,0	1	6	(14, 0) *P* 18; (17, 0) *R* 26	5	3691,31	27083,0	1	7	(15, 0) *R* 22
6	3690,48	27089,1	1	6		6	3696,81	27042,6	1	6	
7	3695,78	27050,2	1	7		7	3703,05	26997,1	1	6	
8	3701,94	27005,2	3	7	(13. 0) *P* 16; (14, 0) *P* 19	8	3710,20	26945,1	3	9	(15, 0) *P* 22; (14, 1) *P* 6; (12, 0) *P* 13
9	3708,84	26955,0	2	7		9	3718,13	26887,6	2	6	
10	3716,57	26898,9	2	7		10	3726,94	26824,1	2	6	(16, 0) *R* 26, *P* 25
11	3725,25	26836,2	2	6		11	3736,56	26755,0	3	6	(15, 1) *P* 14
12	3734,68	26768,5	2	5		12	3746,97	26680,7	3	6	
13	3745,02	26694,6	2	5		13	3758,31	26600,2	3	5	(14, 1) *R* 13
14	3756,24	26614,8	3	4	(13, 1) *R* 7	14	3770,49	26514,0	2	4	(15, 0) *P* 25
15	3768,32	26529,5	2	4		15	3783,58	26422,5	2	2	
16	3781,28	26438,6	3	3	(14, 1) *R* 15	16	3797,59	26325,2	2	2	
17	3795,16	26341,9	2	2		17	3812,44	26222,5	2	1	
18	3809,81	26240,6	5	10	(9, 0) *P* 8; (14, 1) *P* 16	18	3828,20	26114,6	2	1	
19	3825,54	26132,7	2	2		19	3830,16	26001,2	3	0	(12, 1) *R* 12
20	3842,25	26019,1	4	7	(8, 0) *P* 5	20	3862,50	25882,7	3	0	(11, 1) *R* 8
21	3859,68	25901,6	3	1		21	3881,04	25759,0	2	0	
22	3878,21	25777,8	3	0		22	3900,59	25629,9	4	4	(9, 0) *P* 16
23	3897,54	25650,0	3	0		23	3920,92	25496,6	2	0	
24	3917,90	25516,7	2	00		24	3942,48	25357,6	2		
25	3939,37	25377,6	2			25	3964,90	25214,2	2		
26	3961,71	25234,5	2			26	3988,33	25066,1	2		
27	3985,13	25086,2	2		(13, 0) *R* 31	27	4012,82	24913,1	2		
28	4009,56	24933,4	2			28	4035,13	24755,4	1		
29	4035,06	24775,8	2			29	4064,85	24594,2	1		
30	4061,60	24613,9	2	4	(4, 0) *P* 4	30	4092,51	24428,0	1		
31	4089,25	24447,5	2			31	4121,40	24256,8	3	3	(3, 0) *P* 4
32	4118,02	24276,7	1			32	4151,28	24082,2	4		(9, 0) *P* 28
33	4147,88	24101,9	1			33	4182,18	23904,3	1		
34	4178,83	23923,4	6	0	(6, 0) *R* 23; (8, 0) *R* 28; (9, 0) *P* 29	34	4214,35	23721,8	1		
						35	4247,61	23536,0	4	2	(5, 0) *P* 22; (4, 1) *R* 3

Tabelle 1 m. Bande (12, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
3	3633,19	27516,2	00			3	—	—	—	—	
4	3635,87	27495,9	0			4	—	—	—	—	
5	3639,43	27469,0	0			5	3644,61	27430,0	0		
6	3643,81	27436,0	1			6	3649,98	27389,6	00		
7	3648,97	27397,2	1			7	3656,02	27344,4	00		
8	3655,00	27352,0	1			8	3663,01	27292,2	0		
9	3661,96	27300,8	1			9	3670,78	27234,4	0		
10	3669,49	27244,0	1			10	3679,39	27170,7	1		(11, 0) *R* 3
11	3677,97	27181,2	1			11	3688,85	27101,0	1	5	
12	3687,30	27112,4	1	5		12	3699,15	27025,6	1	5	
13	3697,50	27037,6	2	5		13	3710,20	26945,1	3	9	(11, 0) *P* 8; (15, 0) *P* 22; (14,-1) *P* 6
14	3708,60	26956,7	2	4		14	3722,27	26857,7	2	5	(14, 1) *R* 9
15	3720,48	26870,6	2	4		15	3735,11	26765,4	3	3	(14, 0) *R* 22
16	3733,21	26779,0	2	3		16	3748,85	26667,3	3	2	(15, 0) *R* 25
17	3746,83	26681,7	3	2		17	3763,40	26564,2	2	2	(16, 1) *P* 19
18	3761,35	26578,7	3	1	(15, 1) *R* 17	18	3778,91	26455,2	2	2	(13, 1) *P* 9
19	3776,80	26469,9	2	1		19	3785,37	26341,0	2	1	(12, 1) *R* 5
20	3793,10	26356,2	2	00		20	3812,59	26221,5	2	1	
21	3810,32	26237,1	2	00		21	3830,85	26096,5	2	00	
22	3828,40	26113,2	2		(12, 1) *P* 9	22	3849,98	25966,8	2	00	
23	3847,58	25983,0	2			23	3870,09	25831,9	2	00	
24	3867,60	25848,5	2			24	3891,04	25692,8	2	6	(7, 0) *P* 4
25	3888,64	25708,7	2			25	3913,20	25547,3	2		
26	3910,65	25564,0	2			26	3936,22	25397,9	2		
27	3933,62	25414,7	2			27	3960,20	25244,1	2		(13, 0) *P* 29
28	3957,63	25260,5	1			28	3985,29	25085,2	1		
29	3982,66	25101,8	1			29	4011,37	24922,1	4	3	(7, 0) *P* 16
30	4008,78	24938,2	1			30	4038,55	24754,4	1		
31	4035,99	24770,1	3	6	(5, 0) *R* 10	31	4066,74	24582,8	1		(8, 1) *P* 11
32	4064,15	24598,5	1			32	4096,07	24406,8	1		
						33	4126,43	24227,2	1		

Tabelle 1 n. Bande (13, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
7	—	—	—	—		7	3610,79	27686,9	00		
8	3610,00	27693,0	0			8	3617,68	27634,2	0		
9	3616,68	27641,8	0			9	3625,26	27576,4	00		
10	3624,23	27584,2	0			10	3633,74	27512,0	0		
11	3632,61	27520,6	0			11	3643,00	27442,1	0		
12	3641,75	27451,5	1		(15, 0) *R* 19	12	3653,13	27366,0	1		
13	3651,80	27376,0	1			13	3664,08	27284,2	1		
14	3662,69	27294,6	1			14	3675,86	27196,8	1		
15	3674,45	27207,2	1		(15, 0) *P* 20	15	3688,47	27103,8	1		
16	3686,87	27115,6	1	5	(11, 0) *P* 4	16	3701,94	27005,2	3	7	(11, 0) *R* 8; (14, 0) *P* 19
17	3700,41	27016,4	1	5		17	3716,38	26900,3	2		(14, 1) *P* 7
18	3714,68	26912,6	2	3		18	3731,48	26791,4	2	5	(10, 0) *P* 3
19	3729,87	26803,0	2	0		19	3747,73	26675,3	1		
20	3745,94	26688,0	2			20	3764,72	26554,9	1		
21	3762,90	26567,7	2		(15, 1) *P* 16	21	3782,57	26429,6	1		
22	3780,71	26442,6	3	5	(9, 0) *R* 4	22	3801,44	26298,4	1		
23	3799,54	26311,5	2			23	3821,18	26162,5	1		
24	3819,33	26175,2	2	00	(13, 1) *P* 13	24	3841,86	26021,7	1		
25	3839,99	26034,4	2		(14, 1) *P* 18	25	3863,52	25875,8	0		
26	3861,64	25888,4	2		(14, 0) *P* 27	26	3886,14	25725,2	4	5	(9, 0) *P* 15
27	3884,36	25737,0	1			27	3909,88	25569,0	0		
28	3907,93	25581,8	1			28	3934,50	25409,0	4	7	(7, 0) *P* 10; (6, 0) *R* 1; (11, 1) *P* 14
29	3932,54	25421,7	3	2	(9, 0) *P* 18	29	3960,21	25244,1	2		(12, 0) *P* 27
30	3958,32	25256,1	1								
31	3985,13	25086,2	2		(11, 0) *R* 27						

Tabelle 1o. Bande (14, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
7	3560,68	28076,5	0			7	—	—	—	—	
8	3566,49	28030,8	0			8	—	—	—	—	
9	3573,21	27978,1	00			9	—	—	—	—	
10	3580,65	27919,9	0			10	3589,73	27849,3	00		
11	3588,87	27856,0	0			11	3598,86	27778,7	1		
12	3597,98	27785,5	0			12	3608,89	27701,5	0		
13	3607,88	27709,2	1			13	3619,61	27619,4	0		
14	3618,67	27626,6	1			14	3631,22	27531,1	0		
15	3630,12	27539,5	1			15	3643,68	27437,0	0		
16	3642,49	27445,9	1		(15, 0) *P* 18	16	3656,98	27337,2	0		
17	3655,79	27346,1	1			17	3671,03	27232,6	1		
18	3669,89	27241,0	1			18	3686,00	27122,0	1	6	(11, 0) *R* 5; (17, 0) *R* 26
19	3684,86	27130,4	1			19	3701,94	27005,2	3	7	(11, 0) *R* 8; (13, 0) *P* 16
20	3700,73	27014,0	1			20	3718,69	26883,6	0		
21	3717,47	26892,4	1			21	3736,39	26756,2	0		
22	*3735,11*	*26765,4*	3	*5*	*(12, 0) P 15*	*22*	*3754,93*	*26624,1*	*0*		
23	3753,61	26633,5	2			23	3774,31	26487,4	0		
24	3773,06	26496,2	1			24	3794,71	26345,0	0		
25	3793,45	26353,8	1			25	3815,99	26198,1	3	6	(9, 0) *R* 10
26	3814,77	26206,5	1			26	3838,32	26045,7	0		
27	3837,22	26053,2	3	5	(9, 0) *P* 11	27	3861,64	25888,4	2		(13, 0) *R* 26
28	3860,19	25898,1	4	10	(8, 0) *R* 9; (10, 0) *R* 18						
29	3884,65	25735,1	0								

Tabelle 1 p. Bande (15, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
11	3546,83	28186,2	0			11	—	—	—	—	
12	3555,91	28114,2	0			12	—	—	—	—	
13	3565,59	28037,9	00			13	3576,83	27949,8	0		
14	3576,26	27954,2	0			14	3588,35	27860,0	0		
15	3587,61	27865,8	00			15	3600,57	27765,5	0		(16, 0) *P* 18
16	3599,91	27770,6	0			16	3613,73	27664,4	0		
17	3613,01	27669,9	1			17	—	—	—	—	
18	3626,84	27564,4	1			18	3642,39	27446,7	1		(14, 0) *R* 16
19	3641,75	27451,5	1		(13, 0) *R* 12	19	3658,05	27329,2	0		
20	3657,27	27335,0	0			20	3674,46	27207,2	1		(13, 0) *R* 15
21	3673,85	27211,7	0			21	3691,97	27078,2	1		
22	3691,22	27083,6	1		(11, 0) *P* 5	22	3710,20	26945,1	3	9	(11, 0) *P* 8; (14, 1) *P* 6; (12, 0) *P* 13
23	3709,52	26950,0	0			23	3729,38	26806,5	00		
24	3728,76	26811,0	0			24	3749,48	26662,7	2		(14, 1) *P* 11; (15, 1) *P* 15
25	3748,85	26667,3	3	2	(11, 0) *P* 16	25	3770,52	25514,0	2	4	(11, 0) *P* 14
26	3770,00	26517,7	0			26	3792,61	26359,6	0		(15, 1) *P* 18
27	3791,82	26365,1	0		(12, 1) *R* 4	27	3815,36	26202,4	00		
28	3814,91	26205,5	0			28	3839,36	26038,5	00		
29	3838,91	26041,7	00								
30	3864,08	25872,1	00								
31	3888,95	25700,0	00								
32	3916,88	25523,3	0								
33	3944,95	25341,7	5	10	(6, 0) *R* 5; (7, 0) *P* 11						
34	3973,99	25156,5	3	0	(10, 0) *P* 23						
35	4004,49	24964,9	00								

Tabelle 1q. Bande (16, 0).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
15	—	—	—	—		15	3559,35	28087,0	00		
16	3559,04	28089,5	00			16	3572,20	27986,0	00		
17	3571,94	27988,0	00			17	3585,91	27879,0	0		
18	3585,75	27880,2	0			18	3600,57	27765,5	0		(15, 0) *P* 15
19	3600,31	27767,5	0			19	3616,00	27647,0	0		
20	3615,83	27648,3	0			20	3632,29	27523,0	0		
21	3632,09	27524,5	0			21	3649,45	27393,6	1		
22	3649,29	27394,8	1			22	3667,51	27258,7	1		
23	3667,38	27259,7	1			23	3686,41	27119,0	1		(16, 0) *R* 24
24	3686,29	27119,8	1		(16, 0) *P* 23	24	3706,24	26973,9	1		(16, 0) *R* 25
25	3706,24	26973,9	1		(16, 0) *P* 24	25	3726,94	26824,1	2	6	(11, 0) *P* 10; (16, 0) *R* 26
26	3726,94	26824,1	2	6	(11, 0) *P* 10; (16, 0) *P* 25	26	3748,62	26668,9	0		(16, 0) *R* 27
27	3748,62	26668,9	0		(16, 0) *P* 26	27	3771,31	26508,5	1		(16, 0) *R* 28
28	3771,31	26508,5	1		(16, 0) *P* 27	28	3794,86	26344,0	0		(16, 0) *R* 29
29	3794,86	26344,0	0		(16, 0) *P* 28						

Tabelle 1r. Bande (17, 0).

20	—	—	—	—		20	3591,97	27832,0	0		
21	3592,09	27831,0	00			21	3608,63	27703,5	0		
22	3609,12	27699,7	0			22	—	—	—	—	
23	3627,02	27563,0	0			23	3645,22	27425,4	00		
24	3645,88	27420,4	00			24	3664,92	27278,0	00		
25	3665,51	27273,6	0			25	3685,36	27126,7	00		
26	3686,00	27122,0	1	6	(11, 0) *R* 5; (14, 0) *P* 18						
27	—	—	—	—							
28	3730,36	26799,5	00								

Tabelle 2a. Bande (0, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
3	4517,41	22130,4	00		(3, 0) *P* 27	3	4522,68	22104,6	0		(3, 2) *R* 1
4	4521,09	22112,4	4		(1, 1) *R* 12	4	4528,02	22078,5	1		
5	4525,97	22088,5	4		(1, 1) *P* 11; (5, 2) *R* 17	5	4534,60	22046,5	3		(3, 2) *R* 5
6	4532,06	22058,9	1		(3, 2) *P* 3	6	4542,22	22009,5	1		
7	4539,28	22023,8	1			7	4550,99	21967,1	1		
8	4547,73	21982,6	1			8	4560,95	21919,1	1		
9	4557,39	21936,3	2		(4, 2) *P* 13	9	4572,19	21865,3	6		(1, 1) *P* 14; (6, 1) *P* 29
10	4568,12	21884,7	0			10	4584,44	21806,8	0		
11	4580,12	21827,4	1			11	4598,04	21742,3	0		
12	4593,31	21764,7	1			12	4612,83	21672,6	0		
13	4607,70	21696,7	1		John.	13	4628,87	21597,5	1		(5, 2) *R* 22
14	4623,49	21622,7	1			14	4646,11	21517,4	0		
15	4640,30	21544,3	0		John.	15	4664,62	21432,0	00		
16	4658,66	21459,4	5		(3, 2) *R* 16	16	4684,51	21341,0	00		
						17	4705,46	21246,0	0		(5, 1) *R* 32
						18	4728,13	21144,1	00		
						19	4751,94	21038,2	7		(0, 2) *R* 3; (1, 2) *R* 12
						20	4776,77	20928,8	0		

Tabelle 2b. Bande (1, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
3	4448,04	22475,5	0			3	4453,36	22448,7	1		
4	4451,62	22457,5	1			4	4458,47	22423,0	3		
5	4456,41	22433,3	2			5	4464,79	22391,2	1		
6	4462,28	22403,8	2		(4, 2) *R* 5	6	4472,17	22354,3	2		
7	4469,19	22369,2	2			7	4480,68	22311,8	2		
8	4477,25	22328,9	2			8	4490,30	22264,0	2		
9	4486,57	22282,5	2			9	4501,04	22210,9	2		
10	4496,89	22231,4	2			10	4512,93	22152,4	3		
11	4508,42	22174,5	2			11	4525,97	22088,5	4		(0, 1) *R* 5; (5, 2) *R* 17
12	4521,09	22112,4	4		(0, 1) *R* 4	12	4540,29	22018,9	4		(3, 2) *R* 6
13	4535,00	22044,6	3			13	4555,67	21944,5	2		
14	4550,02	21971,8	2			14	4572,19	21865,3	6		(0, 1) *P* 9; (6, 1) *P* 29
15	4566,21	21893,9	4		(4, 2) *R* 15	15	4590,12	21779,8	7		(2, 1) *R* 20; (4, 2) *P* 15; (7, 1) *R* 33
16	4583,77	21810,0	1			16	4609,09	21690,2	2		
17	4602,49	21721,3	1			17	4629,40	21595,0	0		
18	4622,35	21628,0	3			18	4650,88	21495,3	1		John.
19	4643,73	21528,4	6		(2, 2) *P* 8; John.	19	4673,86	21389,6	5		(2, 2) *R* 12
20	4666,14	21425,0	1			20	4697,87	21280,3	4		(3, 1) *R* 27
21	4690,11	21315,5	0			21	4723,35	21165,5	1		
22	4715,22	21202,0	0			22	4750,17	21046,0	2		(0, 2) *P* 1
23	4741,72	21083,5	00			23	4778,32	20922,0	2		(2, 1) *R* 27
24	4769,58	20960,4	0								

Tabelle 2c. Bande (2, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	4375,77	22846,7		00		0	—	—	—	—	
1	4376,26	22844,2		0		1	—	—	—	—	
2	4377,50	22837,7	1			2	4381,18	22818,5	5	3	(3, 1) *R* 12
3	4379,97	22824,9	4	1	(2, 0) *P* 19; (6, 1) *P* 22	3	4385,18	22797,7	2	0	
4	4383,54	22806,2	2	2	(0, 0) *R* 13	4	4390,18	22771,7	2	1	
5	4388,09	22782,6	2	2		5	4396,21	22740,5	8	2	(5, 1) *R* 21; (6, 1) *R* 24
6	4393,72	22753,4	4	3	(4, 1) *P* 16	6	4403,43	22703,2	4	2	(5, 1) *P* 20
7	4400,42	22718,7	2	2		7	4411,57	22661,3	3	2	
8	4408,19	22678,7	6	3	(3, 1) *R* 14	8	4420,91	22613,4	3	2	(6, 1) *R* 25
9	4417,12	22632,9	3	2		9	4431,32	22560,3	6	2	(3, 0) *P* 24; (4, 1) *P* 18
10	4427,01	22582,3	3	2	(1, 0) *P* 18	10	4442,68	22502,6	3		
11	4438,11	22525,8	4			11	4455,22	22439,3	3		
12	4450,35	22463,9	4			12	4468,99	22370,2	3		(4, 0) *R* 29
13	4463,62	22397,1	6		(3, 1) *P* 16	13	4483,88	22295,9	4		
14	4478,21	22324,1	3			14	4499,88	22216,6	3		
15	4493,84	22246,5	3			15	4517,07	22132,1	3		
16	4510,72	22163,2	3			16	4535,47	22042,3	4		
17	4528,71	22075,2	3			17	4555,01	21947,7	6		(3, 2) *R* 8
18	4547,96	21981,7	3			18	4575,73	21848,3	3		
19	4568,48	21883,0	5		(3, 2) *P* 8	19	4597,76	21743,7	8		(2, 2) *R* 2; (3, 2) *R* 12
20	4590,12	21779,8	7		(1, 1) *P* 15; (4, 2) *P* 15; (7, 1) *R* 33	20	4621,02	21634,3	7		(3, 1) *P* 23; John.
21	4613,04	21671,6	3			21	4645,54	21520,0	3		
22	4637,33	21558,1	3			22	4671,37	21401,0	4		
23	4662,77	21440,5	3		(5, 2) *P* 22	23	4698,41	21277,9	3		
24	4689,74	21317,2	2			24	4726,97	21149,3	4		(2, 2) *P* 14
25	4717,73	21190,7	1			25	4756,71	21017,1	1		
26	4747,38	21058,4	1			26	4787,92	20880,1	2		(0, 2) *P* 7
27	4778,14	20922,8	2		(1, 1) *P* 23	27	4820,27	20740,0	3		(2, 2) *R* 21
28	4810,36	20782,7	2		(0, 2) *P* 9	28	4854,33	20594,4	2		(2, 2) *P* 20
29	4844,25	20637,3	3		(2, 2) *R* 21	29	4889,78	20445,1	1		(1, 2) *P* 18
30	4879,14	20488,5	1			30	4926,70	20291,9	0		(2, 3) *R* 13

Tabelle 2d. Bande (3, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	4308,95	23201,0	3	1	(5, 1) *P* 15	0	—	—	—	—	
1	4309,21	23199,6		0		1	4311,44	23187,6		0	
2	4310,66	23191,8	1	1		2	4314,26	23172,5	0	0	
3	4312,93	23179,6	3	2	(4, 0) *P* 22; (7, 1) *P* 22	3	4317,98	23152,5	1	1	(1, 0) *R* 13; John.
4	4316,41	23160,9	2	2		4	4322,90	23126,1	2	1	John.
5	4320,79	23137,4	3	2	(0, 0) *P* 6; John.	5	4328,71	23095,1	4	2	(6, 1) *R* 21
6	4326,27	23108,1	5	3	(4, 1) *R* 13	6	4335,58	23058,5	3	2	(0, 0) *R* 9; (6, 1) *P* 20
7	4332,76	23073,5	3	2	John.	7	4343,54	23016,2	5	3	(5, 1) *P* 17
8	4340,33	23033,3	4	2		8	4352,64	22968,1	3	3	
9	4348,96	22987,6	4	3	(0, 0) *P* 9	9	4362,68	22915,3	3	3	
10	4358,70	22936,2	3	3	(2, 0) *P* 18	10	4373,84	22856,8	5	3	(2, 0) *R* 20; (3, 0) *R* 23
11	4369,37	22880,2	2	3	(9, 0) *P* 35	11	4386,10	22792,9	3	2	
12	4381,18	22818,5	5	3	(2, 1) *P* 2	12	4399,38	22724,1	4	2	(6, 0) *P* 30
13	4394,25	22750,6	3	1		13	4413,82	22649,8	4	2	
14	4408,19	22678,7	6	3	(2, 1) *R* 8	14	4429,18	22571,2	4	1	(5, 2) *R* 10
15	4423,34	22601,0	4	1		15	4445,85	22486,6	6		(4, 0) *P* 27
16	4439,57	22518,4	4		(5, 2) *R* 11	16	4463,62	22397,1	6		(2, 1) *R* 13
17	4456,95	22430,6	4			17	4482,49	22302,8	5		(6, 1) *P* 26
18	4475,55	22337,4	4		(2, 0) *P* 23	18	4502,62	22203,1	7		(2, 0) *P* 24; (6, 1) *R* 28
19	4495,28	22239,7	4		(4, 2) *P* 8	19	4523,78	22099,2	5		(2, 0) *R* 26
20	4516,24	22136,1	5			20	4546,27	21989,9	8		(4, 1) *P* 23
21	4538,44	22027,9	4			21	4569,92	21876,1	4		
22	4561,77	21915,2	3			22	4594,86	21757,4	4		
23	4586,45	21797,3	3			23	4621,02	21634,3	7		(2, 1) *P* 20; John.
24	4612,32	21675,0	3		John.	24	4648,48	21506,4	4		
25	4639,60	21547,6	2		John.	25	4677,28	21374,0	4		
26	4668,12	21415,9	2			26	4707,33	21237,5	3		
27	4697,87	21280,3	4		(1, 1) *P* 20	27	4738,82	21096,4	5		(3, 2) *R* 20
28	4729,16	21139,5	2			28	4771,57	20951,6	1		
29	4761,75	20995,0	1			29	4805,70	20802,8	1		
30	4795,68	20846,3	3		(4, 2) *P* 24	30	4841,50	20649,0	1		
31	4831,30	20692,6	1			31	4878,66	20491,5	1		
						32	4917,29	20330,8	00		
						33	4957,51	20165,8	00		
						34	5000,30	19993,2	00		(0, 2) *P* 19

Tabelle 2e. Bande (4, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
0	4243,49	23558,9	2	00	(6, 1) *P* 15	0	—	—	—	—	
1	4243,78	23557,3	2	00	(7, 1) *R* 20	1	4245,97	23545,1	0	00	(7, 0) *P* 27
2	4245,30	23548,9	1	0		2	4248,69	23530,1	2	0	
3	4247,61	23536,0	4	2	(5, 0) *P* 22; (11, 0) *P* 35	3	4252,43	23509,4	2	2	
4	4250,89	23517,9	2			4	4257,15	23483,3	2	3	(1, 0) *P* 6; (2, 0) *P* 12
5	4255,16	23494,3	4	4	(1, 0) *R* 7; (3, 0) *P* 16	5	4262,80	23452,2	2	2	(1, 0) *R* 8
6	4260,43	23465,2	6	3	(5, 1) *R* 13	6	4269,52	23415,3	2	1	
7	4266,75	23430,5	2	1		7	4277,23	23373,1	5	2	(6, 1) *P* 17
8	4274,11	23390,1	3	1		8	4286,00	23325,2	3	2	
9	4282,48	23344,4	3	2		9	4295,72	23272,5	3	2	(5, 0) *P* 24; (6, 1) *P* 18
10	4291,87	23293,3	3	2		10	4306,57	23213,8	3	2	(3, 0) *R* 20; (4, 0) *P* 23
11	4302,31	23236,8	4	2	John.	11	4318,45	23150,0	3	2	
12	4313,72	23175,4	3	2	(0, 0) *P* 5; John.	12	4331,32	23081,2	3	2	
13	4326,27	23108,1	5	3	(3, 1) *R* 6	13	4345,28	23007,0	4	1	
14	4339,91	23035,5	4	1		14	4360,35	22927,5	4	1	
15	4354,52	22958,2	5	1		15	4376,37	22843,6	4		
16	4370,37	22875,0	4	1		16	4393,61	22754,0	6	3	(2, 1) *R* 6
17	4387,28	22786,8	4	1	(1, 0) *P* 16	17	4411,93	22659,5	4		
18	4405,18	22694,2	6	1	(3, 0) *P* 23; (7, 1) *R* 27	18	4431,32	22560,3	6	2	(2, 1) *P* 9; (3, 0) *P* 24
19	4424,37	22595,8	3		(3, 0) *R* 25	19	4451,96	22455,7	5		
20	4444,69	22492,5	4		(5, 2) *P* 10	20	4473,73	22346,5	6		(5, 1) *P* 23
21	4466,15	22384,4	3			21	4496,64	22232,6	5		
22	4488,80	22271,4	3			22	4520,79	22113,9	5		
23	4512,62	22153,9	4			23	4546,13	21990,6	8		(3, 1) *P* 20
24	4537,72	22031,3	4			24	4572,72	21862,7	5		
25	4564,04	21904,3	5		(3, 2) *R* 9	25	4600,49	21730,8	5		
26	4591,62	21772,7	3		(2, 0) *P* 27	26	4629,71	21593,6	8		(2, 2) *R* 8
27	4620,50	21636,6	3			27	4660,08	21452,9	5		(4, 2) *R* 20
28	4672,36	21496,5	3		John.	28	4691,75	21308,1	3		
29	4682,17	21351,7	2			29	4724,85	21158,8	2		
30	4715,03	21202,9	3		(5, 1) *P* 31	30	4759,25	21005,9	2		
31	4749,26	21050,1	2		(0, 2) *R* 2	31	4795,05	20849,0	1		
32	4784,79	20893,7	5		(4, 2) *R* 25; (2, 2) *P* 17	32	4832,30	20688,3	1		
33	4822,09	20732,1	0			33	4871,06	20523,7	00		

Tabelle 2f. Bande (5, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
1	4180,19	23915,6	2	0	(7, 1) *P* 15	1	—	—	—	—	
2	4181,44	23908,5	3	4	(3, 0) *P* 11; (8, 1) *R* 20	2	4184,83	23889,1		0	
3	4183,79	23895,1	3	3	(5, 0) *P* 19	3	4188,37	23868,9	00	0	
4	4186,88	23877,4	2	1	(8, 1) *P* 19	4	4192,94	23842,9	1	1	
5	4191,06	23853,6	2	1		5	4198,50	23811,3	2	1	(5, 0) *R* 21
6	4196,37	23823,4	5	2	(6, 1) *R* 13	6	4205,09	23774,0	2	1	
7	4202,45	23789,0	2	1		7	4212,57	23731,9	2	1	
8	4209,56	23748,8	2	2		8	4221,10	23683,9	3	1	(8, 1) *R* 22
9	4217,75	23702,7	3	3	(3, 0) *R* 15	9	4230,62	23630,6	3	2	(1, 0) *R* 0
10	4226,86	23651,6	3	2		10	4241,09	23572,2	2	1	
11	4237,03	23594,8	2	2		11	4252,61	23508,4	2	1	
12	4248,14	23533,1	3	1		12	4265,10	23439,5	3	1	(8, 1) *R* 24
13	4260,43	23465,2	6	3	(4, 1) *R* 6	13	4278,71	23365,0	3	1	
14	4273,60	23392,9	4	0	(7, 0) *P* 28	14	4293,29	23285,6	3	0	John.
15	4287,86	23315,1	3	0	John.	15	4308,95	23201,0	3	1	(3, 1) *R* 0
16	4303,16	23232,2	4	1	(2, 0) *P* 15	16	4325,67	23111,3	3	0	John.
17	4319,65	23143,5	4	0		17	4343,54	23016,2	5	3	(3, 1) *P* 7
18	4337,11	23050,4	4	0	(4, 0) *P* 23	18	4362,35	22917,0	4	0	(4, 0) *P* 24
19	4355,79	22951,5	5	0	(4, 0) *R* 25	19	4382,47	22811,8	3	00	
20	4375,39	22848,7	4			20	4403,43	22703,2	4	2	(2, 1) *P* 6
21	4396,21	22740,5	8	2	(2, 1) *P* 5; (6, 1) *R* 24	21	4425,75	22588,7	3		
22	4418,21	22627,3	4			22	4449,15	22469,9	4		
23	4441,35	22509,4	3			23	4473,73	22346,5	6		(4, 1) *P* 20
24	4465,68	22386,8	3			24	4499,46	22218,7	3		(5, 2) *P* 14
25	4491,23	22259,4	3			25	4526,49	22086,0	4		(3, 2) *R* 3
26	4517,96	22127,7	3			26	4554,67	21949,4	3		
27	4545,92	21991,6	3			27	4584,11	21808,4	4		(2, 0) *R* 28; (5, 2) *R* 20
28	4575,18	21851,0	3			28	4614,92	21662,8	4		(5, 2) *P* 20; John.
29	4605,79	21705,8	5		(5, 2) *R* 21	29	4646,91	21513,7	4		
30	4637,61	21556,8	3			30	4680,28	21360,3	4		
31	4670,85	21403,4	2			31	4715,03	21202,9	3		(4, 1) *R* 30
32	4705,46	21246,0	0		(1, 0) *P* 17	32	4751,15	21041,7	2		
						33	4788,79	20876,3	00		

Tabelle 2g. Bande (6, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
2	4119,46	24268,2		00		2	4122,76	24248,8		00	
3	4121,57	24255,8	00	00		3	4126,13	24229,0		0	
4	4124,69	24237,4	3	0	(9, 0) *P* 27	4	4130,59	24202,8	0	0	
5	4128,76	24213,5	2	1		5	4135,96	24171,6	1	0	
6	4133,82	24183,9	2	1		6	4142,27	24134,6	2	0	
7	4139,82	24148,9	2	1		7	4149,63	24091,8	3	5	(3, 0) *P* 8
8	4146,71	24108,7	5	8	(3, 0) *R* 9; (5, 0) *P* 17; (9, 0) *R* 29	8	4157,87	24044,0	4	0	(8, 0) *P* 26
9	4154,77	24062,0	2	1		9	4167,15	23990,5	2	0	
10	4163,75	24010,1	4	1	(7, 0) *R* 25	10	4177,40	23931,6	3	0	
11	4173,59	23953,5	2	0		11	4188,60	23867,6	3	0	
12	4184,44	23891,4	4	1	(6, 0) *P* 22	12	4200,84	23798,1	3	0	(8, 1) *R* 21
13	4196,37	23823,4	5	2	(5, 1) *R* 6	13	4214,05	23723,5	2	0	
14	4209,34	23750,0	2	0		14	4228,23	23643,9	3	0	
15	4223,22	23672,0	2	0		15	4243,56	23558,5	2	00	(4, 1) *R* 0
16	4238,22	23588,2	3	3	(1, 0) *R* 4; (3, 0) *P* 15	16	4259,89	23468,2	2	00	
17	4254,22	23499,5	3	0		17	4277,23	23373,1	5	2	(4, 1) *P* 7
18	4271,32	23405,4	3	0		18	4295,72	23272,5	3	2	(5, 0) *P* 24; (4, 1) *P* 9
19	4289,35	23307,0	3	0	(5, 0) *R* 25	19	4315,09	23168,0	2	0	(5, 0) *R* 26; John.
20	4308,40	23204,0	3	1	(1, 0) *P* 11; John.	20	4335,58	23058,5	3	2	(0, 0) *R* 9; (3, 1) *P* 6
21	4328,71	23095,1	4	2	(3, 1) *P* 5	21	4357,22	22944,0	2	00	(0, 0) *R* 11
22	4350,15	22981,3	4	00	(3, 0) *R* 22	22	4379,95	22824,9	4	1	(2, 0) *P* 19; (2, 1) *R* 3
23	4372,60	22863,3	3			23	4403,78	22701,4	2		(5, 2) *R* 7
24	4396,21	22740,5	8	2	(2, 1) *P* 5; (5, 1) *R* 21	24	4428,83	22573,0	2		
25	4421,06	22612,7	3	2	(2, 1) *P* 8	25	4455,08	22440,0	2		
26	4447,09	22480,3	3			26	4482,49	22302,8	5		(3, 1) *P* 17
27	4474,29	22343,7	3			27	4511,05	22161,6	2		
28	4502,62	22203,1	7		(2, 0) *P* 24; (3, 1) *P* 18	28	4540,93	22015,8	2		
29	4532,40	22057,2	2			29	4572,19	21865,3	6		(0, 1) *P* 9; (1, 1) *P* 14
30	4563,30	21907,9	2			30	4604,44	21712,1	2		
31	4595,49	21754,4	2			31	4638,16	21554,3	4		(5, 2) *P* 21; John.
32	4628,98	21597,0	2			32	4673,11	21393,1	2		
33	4663,92	21435,2	2			33	4709,53	21227,6	1		
34	4700,05	21268,6	2								
35	4738,29	21098,8	00								

Tabelle 2h. Bande (7, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
5	4068,48	24572,3	0			5	—	—	—	—	
6	4073,40	24542,6	3	6	(4, 0) *P* 6	6	—	—	—	—	
7	4079,20	24507,7	0			7	—	—	—	—	
8	4086,22	24465,6	8	9	(4, 0) *R* 9; (6, 0) *P* 17	8	4096,79	24402,5	0		
9	4093,78	24420,4	1			9	4105,71	24349,5	0		
10	4102,54	24368,3	1			10	4115,76	24290,0	0		
11	4112,23	24310,9	3	5	(3, 0) *R* 3	11	4126,64	24226,0	0		
12	4122,84	24248,3	1			12	4138,58	24156,1	4	5	(3, 0) *R* 8
13	4134,49	24180,0	2		(8, 1) *P* 16	13	4151,49	24081,0	0		
14	4147,04	24106,8	2			14	4165,37	24000,7	1		
15	4160,59	24028,3	2			15	4180,20	23915,6	2	0	(5, 1) *R* 1
16	4175,15	23944,5	5	4	(4, 0) *P* 15	16	4196,09	23825,0	1		
17	4190,85	23854,8	3			17	4212,96	23729,6	2		
18	4207,31	23761,5	4	00	(6, 0) *P* 23	18	4230,85	23629,3	1		
19	4225,20	23660,9	4	1	(6, 0) *R* 25; (5, 0) *P* 21	19	4250,00	23522,8	1	1	(3, 0) *R* 17
20	4243,78	23557,3	2	00	(4, 1) *R* 1	20	4269,84	23413,5	2		
21	4263,57	23447,9	3		(8, 0) *R* 31	21	4290,97	23298,2	2		
22	4284,32	23334,4	2		John.	22	4313,06	23178,9	3	2	(4, 0) *P* 22; (3, 1) *R* 3
23	4306,36	23215,0	2			23	4336,43	23054,0	2	00	(1, 0) *P* 13
24	4329,34	23091,6	2		(0, 0) *P* 7; John.	24	4360,74	22925,5	2	00	(0, 0) *P* 10
25	4353,55	22963,3	2			25	4386,29	22791,9	2		
26	4378,92	22830,3	3			26	4412,95	22654,2	3		
27	4405,37	22693,2	6	1	(3, 0) *P* 23; (4, 1) *R* 18	27	4440,81	22512,1	2		
28	4433,03	22551,6	2			28	4469,89	22365,7	2		
29	4461,93	22405,6	2			29	4500,12	22215,4	2		
30	4492,03	22255,4	2			30	4531,66	22060,8	2		
31	4523,41	22101,0	3		(4, 2) *R* 12	31	4564,37	21902,7	1		
32	4556,09	21942,5	2			32	4598,47	21740,3	1		
33	4590,12	21779,8	7		(2, 1) *R* 20; (1, 1) *P* 15; (4, 2) *P* 15	33	4633,92	21574,0	5		(2, 2) *P* 7; John.
34	4625,21	21614,6	5		(2, 2) *P* 6	34	4670,63	21404,4	1		
35	4661,75	21445,2	1			35	4708,58	21231,9	1		
36	4699,59	21272,5	1								

Tabelle 2i. Bande (8, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
11	4052,73	24667,8	1	4	(4, 0) *R* 3	11	4066,74	24582,8	1		(12, 0) *P* 31
12	4063,15	24604,5	00			12	4078,24	24513,5	2	6	(4, 0) *R* 8
13	4074,50	24536,0	00			13	4090,84	24438,0	00		
14	4086,87	24461,7	0			14	4104,42	24357,1	00		
15	4100,15	24382,5	0			15	4118,90	24271,5	00		
16	4114,44	24297,8	0			16	4134,49	24180,0	2		(7, 1) *R* 13
17	4129,69	24208,1	6	4	(5, 0) *P* 16	17	4151,02	24083,7	0		
18	4145,97	24113,0	0			18	4168,54	23982,5	1		
19	4163,19	24013,3	1			19	4186,88	23877,4	2	1	(5, 1) *R* 4
20	4181,44	23908,5	3	4	(3, 0) *P* 11; (5, 1) *R* 2	20	4206,56	23765,7	1		
21	4200,84	23798,1	3	0	(6, 1) *P* 12	21	4227,11	23650,2	1		
22	4221,09	23683,9	3	1	(5, 1) *P* 8	22	4248,68	23530,1	1		
23	4242,57	23564,0	1			23	4271,50	23404,4	1	2	(2, 0) *P* 13
24	4265,11	23439,5	3	1	(5, 1) *P* 12	24	4295,27	23274,9	1		
25	4288,62	23311,0	2			25	4320,05	23141,2	0		
26	4313,41	23177,0	0		John.	26	4346,18	23002,3	0		(0, 0) *R* 10
27	4339,18	23039,4	2	00	(2, 0) *P* 17	27	4373,32	22859,5	1		(0, 0) *P* 11
28	4366,23	22896,6	1			28	4401,63	22712,5	0		
29	4394,41	22749,8	0			29	4431,13	22561,3	3		(7, 0) *P* 33

Tabelle 2j. Bande (11, 1).

6	—	—	—	—		6	3857,68	25915,0	0		
7	3856,22	25924,8	0			7	3864,22	25871,1	0		
8	3862,49	25882,7	3	0	(11, 0) *P* 20	8	3871,54	25822,2	0		(14, 1) *R* 21
9	3869,77	25834,0	00			9	3879,97	25766,1	4	6	(8, 0) *P* 10
10	3877,84	25780,3	00			10	3889,04	25706,0	00		
11	3886,79	25720,9	0		(7, 0) *P* 3	11	3899,04	25640,1	0		
						12	3910,04	25568,0	0		
						13	3921,85	25491,0	0		
						14	3934,50	25409,0	4	7	(6, 0) *R* 1; (7, 0) *P* 10; (13, 0) *P* 28
						15	3948,02	25322,0	0		

Tabelle 2k. Bande (12, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
3	3789,00	26384,7	2	6	(9, 0) *R* 6	3	—	—	—	—	
4	3791,82	26365,1	0		(15, 0) *R* 27	4	—	—	—	—	
5	3795,29	26341,0	2	1	(12, 0) *P* 19	5	3801,03	26301,2	00		
6	3799,93	26308,5	00			6	3806,63	26262,5	00		
7	3805,33	26271,5	00			7	3812,91	26219,3	00		
8	3811,53	26228,8	00			8	3820,28	26168,7	00		
9	3818,62	26180,1	00			9	3828,40	26113,2	2		(12, 0) *R* 22
10	3826,58	26125,6	00			10	3837,39	26052,0	2	6	(8, 0) *P* 4
11	3835,37	26065,7	0			11	3847,19	25985,6	0		
12	3844,89	26001,2	3	0	(11, 0) *P* 19	12	3857,83	25914,0	0		
13	3855,61	25928,9	1			13	3869,52	25835,7	4	5	(9, 0) *R* 15
14	3867,08	25852,0	00			14	3881,93	25753,1	00		
15	3879,43	25769,7	3	2	(7, 0) *R* 0; (10, 0) *P* 18	15	3895,38	25664,2	00		
16	3892,69	25681,9	00			16	3909,71	25570,1	00		

Tabelle 2l. Bande (13, 1).

4	3743,05	26708,6	00			4	3747,42	26677,5	0		(16, 1) *P* 18
5	3746,43	26684,5	0		(16, 1) *R* 19	5	3751,92	26645,5	2	6	(10, 0) *P* 7
6	3751,10	26651,3	00			6	3757,51	26605,8	2	6	(10, 0) *R* 9
7	3756,36	26614,0	3		(11, 0) *R* 14	7	3763,71	26562,0	0		
8	3762,51	26570,5	0		(16, 1) *R* 20	8	3770,97	26510,9	1		(14, 1) *P* 13
9	3769,47	26521,4	0			9	3778,82	26455,8	2	2	(12, 0) *P* 18
10	3777,39	26465,8	1		(15, 1) *P* 17	10	3787,71	26393,7	0		
11	3786,00	26405,6	3	5	(10, 0) *P* 11	11	3797,31	26327,0	0		
12	3795,52	26339,4	0			12	3807,95	26253,4	3	6	(9, 0) *R* 9; (14, 1) *R* 17
13	3806,00	26266,9	0			13	3819,33	26175,2	2	00	(13, 0) *R* 24
14	3817,22	26189,7	0			14	3831,51	26092,0	00		
15	3829,45	26106,9	2	5	(8, 0) *R* 3	15	3844,74	26002,2	00		
16	3842,41	26018,0	1		(15, 1) *R* 22	16	3858,68	25908,3	00		
17	3856,41	25923,5	00			17	3873,73	25807,6	00		
18	3871,12	25825,0	00								

Tabelle 2m. Bande (14, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
6	—	—	—	—		6	3710,20	26945,1	3	9	(15, 0) *P* 22; (11, 0) *P* 8; (12, 0) *P* 13
7	3709,39	26951,0	00			7	3716,38	26900,3	2		(13, 0) *P* 17
8	3715,45	26907,0	00			8	3723,45	26849,2	1		(15, 1) *R* 14
9	3722,27	26857,7	2	5	(12, 0) *P* 14	9	3731,29	26792,8	2		(16, 1) *R* 18
10	3730,04	26801,8	00			10	3740,03	26730,2	2	6	(10, 0) *P* 5
11	3738,63	26740,2	00			11	3749,49	26662,7	2		(15, 0) *P* 23; (15, 1) *P* 15
12	3747,96	26673,6	2		(15, 1) *R* 16	12	3759,79	26589,7	1		
13	3758,31	26600,2	3	5	(11, 0) *P* 13	13	3770,97	26510,9	1		(13, 1) *P* 8
14	3769,33	26522,4	0			14	3783,04	26426,3	0		
15	3781,28	26438,6	3	3	(11, 0) *R* 16	15	3795,89	26336,8	2	5	(9, 0) *P* 6
16	3794,19	26348,6	0			16	3809,81	26240,6	5	10	(9, 0) *P* 8; (11, 0) *R* 18
17	3807,95	26253,4	3	6	(9, 0) *R* 9; (13, 1) *P* 12	17	3824,49	26139,9	1		(15, 1) *R* 21
18	3822,43	26154,0	0			18	3839,99	26034,4	2		(13, 0) *R* 25
19	3838,08	26047,3	0			19	3856,59	25922,3	0		
20	3854,48	25936,5	00			20	3873,88	25806,6	00		
21	3871,54	25822,2	0		(11, 1) *P* 8						

Tabelle 2n. Bande (15, 1).

9	3677,05	27188,0	00			9	—	—	—	—	
10	3684,72	27131,4	0			10	3694,24	27061,5	0		
11	3693,17	27069,3	0			11	3703,55	26993,5	0		
12	3702,39	27001,9	0			12	3713,75	26919,3	0		
13	3712,53	26928,2	1			13	3724,78	26839,6	1	3	(10, 0) *R* 1
14	3723,45	26849,2	1		(14, 1) *P* 8	14	3736,56	26755,0	3	6	(11, 0) *P* 11
15	3735,29	26764,1	3	7	(10, 0) *P* 4	15	3749,37	26663,6	2		(15, 0) *P* 23; (14, 1) *P* 11
16	3747,96	26673,6	2		(14, 1) *R* 12	16	3762,90	26567,7	2		(13, 0) *R* 21
17	3761,45	26578,0	3	1	(12, 0) *R* 18	17	3777,39	26465,8	1		(13, 1) *R* 10
18	3770,79	26477,0	1	3	(9, 0) *R* 2	18	3792,61	26359,6	0		(15, 0) *P* 26
19	3791,22	26369,3	0			19	3809,01	26246,1	0		
20	3807,29	26258,0	00			20	3825,95	26129,9	0		(8, 0) *R* 0
21	3824,49	26139,9	1		(14, 1) *P* 17	21	3844,12	26006,4	0		
22	3842,41	26018,0	1		(13, 1) *R* 16	22	3862,97	25879,5	00		
23	3861,46	25889,6	00			23	3882,94	25746,4	5	9	(7, 0) *R* 3; (9, 0) *R* 16
24	3881,25	25757,6	00		(7, 0) *P* 1	24	3903,74	25609,2	00		
25	3901,92	25621,2	3	6	(7, 0) *P* 6						

Tabelle 2o. Bande (16, 1).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
16	3603,69	26992,4	00			16	3717,99	26888,6	00		
17	3717,04	26895,5	00			17	3732,19	26786,3	00		
18	3731,29	26792,8	2		(14, 1) *P* 9	18	3747,42	26677,5	0		(13, 1) *P* 4
19	3746,43	26684,5	0		(13, 1) *R* 5	19	3763,40	26564,2	2	2	(12, 0) *P* 17
20	3762,51	26570,5	0		(13, 1) *R* 8	20	3780,36	26445,0	00		
21	3779,23	26452,9	00			21	3796,08	26321,6	0		
22	3797,06	26328,7	00			22	3816,78	26192,7	00		
23	3815,76	26199,7	00			23	3836,37	26058,9	00		

Tabelle 3a. Bande (0, 2).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
1	—	—	—	—		1	4750,17	21046,0	2		(1, 1) *P* 22
2	4749,26	21050,1	2		(4, 1) *R* 31	2	4753,58	21030,9	1		
3	4751,94	21038,2	7		(0, 1) *P* 19; (1, 2) *R* 12	3	4758,02	21011,3	3		(1, 2) *P* 11
4	4755,97	21020,3	3		(2, 2) *R* 17	4	4763,71	20986,2	0		
5	4761,03	20998,0	1			5	4770,51	20956,3	0		
6	4767,47	20969,6	1			6	4778,67	20920,5	1		
7	4774,99	20936,6	1			7	4787,92	20880,1	2		(2, 1) *P* 26
8	4783,86	20897,8	1			8	4798,50	20834,0	1		
9	4793,96	20853,8	2			9	4810,36	20782,7	2		(2, 1) *R* 28
10	4805,27	20804,7	1			10	4823,37	20726,6	1		
11	4817,91	20750,1	1			11	4837,78	20664,9	1		
12	4831,74	20690,5	1			12	4853,43	20598,3	1		
13	4847,02	20625,5	1			13	4870,35	20526,7	1		
14	4863,50	20555,6	1			14	4888,58	20450,1	1		
15	4881,26	20480,8	1		(2, 3) *P* 8	15	4908,12	20368,7	1		(4, 2) *R* 29
16	4900,52	20400,3	1			16	4929,18	20281,7	1		(1, 2) *R* 21
17	4921,02	20315,3	0			17	4951,36	20191,0	1		(2, 3) *P* 13
18	4942,59	20226,7	1		(2, 3) *R* 14	18	4975,08	20094,6	0		
19	4966,21	20130,5	1		(1, 3) *P* 8; (1, 2) *P* 21	19	5000,30	19993,2	00		(3, 1) *P* 34

Tabelle 3b. Bande (1, 2).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
2	4672,75	21394,7	1			2	4676,90	21375,7	4		(3, 2) *R* 17
3	4675,53	21382,0	2			3	4681,43	21355,0	0		
4	4679,30	21364,8	2			4	4686,84	21330,4	2		
5	4684,27	21342,1	2			5	4693,46	21300,3	2		
6	4690,34	21314,5	3			6	4701,29	21264,8	3		
7	4697,66	21281,3	3			7	4710,29	21224,2	3		
8	4706,14	21242,9	6		(4, 2) *R* 22	8	4720,47	21178,4	2		
9	4715,77	21199,5	3			9	4731,84	21127,4	2		
10	4726,64	21150,8	3			10	4744,40	21071,6	3		
11	4738,60	21097,4	3			11	4758,02	21011,3	3		(0, 2) *P* 3
12	4751,94	21038,2	7		(0, 1) *P* 19; (0, 2) *R* 3	12	4773,03	20945,2	4		(5, 2) *P* 26
13	4766,41	20974,3	3			13	4789,30	20874,1	3		
14	4782,23	20904,9	3			14	4806,75	20798,3	5		(2, 2) *P* 18
15	4799,22	20830,9	2			15	4825,52	20717,4	2		
16	4817,67	20751,1	2			16	4845,70	20631,1	2		
17	4837,33	20666,8	2			17	4867,10	20540,4	2		
18	4858,26	20577,8	2			18	4889,78	20445,1	1		(2, 1) *P* 29
19	4880,63	20483,5	1			19	4913,93	20344,7	1		
20	4904,23	20384,9	1		(5, 2) *P* 30	20	4939,28	20240,2	1		
21	4929,32	20281,1	1		(0, 2) *P* 16	21	4966,21	20130,5	1		(1, 3) *P* 8; (0, 2) *R* 19
						22	4994,39	20016,9	0		

Tabelle 3c. Bande (2, 2).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
2	4597,76	21743,7	8		(2, 1) *P* 19; (3, 2) *R* 12	2	—	—	—	—	
3	4600,27	21731,8	2		(4, 2) *R* 17	3	4605,99	21704,8	2		
4	4603,87	21714,8	2			4	4611,22	21680,2	6		(3, 2) *R* 13
5	4608,68	21692,1	2			5	4617,69	21649,8	5		(3, 2) *P* 12
6	4614,60	21664,3	2		John.	6	4625,21	21614,6	5		(7, 1) *R* 34
7	4621,66	21631,2	4		John.	7	4633,92	21574,0	5		(7, 1) *P* 33; John.
8	4629,71	21593,6	8		(4, 1) *P* 26	8	4643,73	21528,4	6		(1, 1) *R* 19; John.
9	4639,04	21550,2	7		(4, 2) *R* 19; John.	9	4654,64	21477,7	4		John.
10	4649,48	21501,8	5		(2, 0) *R* 30	10	4666,72	21422,4	4		
11	4661,10	21448,6	5			11	4680,02	21361,5	4		
12	4673,86	21389,6	5		(1, 1) *P* 19	12	4694,46	21295,8	4		
13	4687,86	21325,7	5			13	4710,07	21225,2	4		
14	4703,05	21256,9	4			14	4726,97	21149,3	4		(2, 1) *P* 24
15	4719,47	21182,9	4			15	4745,07	21068,6	5		
16	4737,12	21104,0	4			16	4764,31	20983,6	3		
17	4755,97	21020,3	3		(0, 2) *R* 4	17	4784,98	20892,9	3		(4, 2) *R* 25; (4, 1) *R* 32
18	4775,98	20932,3	3			18	4806,75	20798,3	5		(1, 2) *P* 14
19	4797,50	20838,4	3			19	4829,90	20698,6	3		
20	4820,27	20740,0	3		(2, 1) *P* 27	20	4854,33	20594,4	2		(2, 1) *P* 28
21	4844,25	20637,3	3		(2, 1) *R* 29	21	4880,08	20485,8	1		
22	4869,66	20529,6	1			22	4907,24	20372,4	1		
23	4896,30	20417,9	1			23	4935,69	20255,0	1		
24	4924,60	20300,6	1			24	4965,65	20132,8	1		
25	4954,01	20180,1	1			25	4996,86	20007,0	0		
26	4985,15	20054,0	0			26	5029,93	19875,5	0		(2, 3) *P* 17
27	5017,27	19925,6	00								

Tabelle 3d. Bande (3, 2).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
1	4522,68	22104,6	0		(0, 1) *P* 3	1	—	—	—	—	
2	4524,03	22098,0	00			2	—	—	—	—	
3	4526,49	22086,0	4		(5, 1) *P* 25	3	4532,06	22058,9	1		(0, 1) *R* 6
4	4530,02	22068,8	3			4	4537,16	22034,1	1		
5	4534,60	22046,5	3		(0, 1) *P* 5	5	4543,38	22003,9	1		
6	4540,29	22018,9	4		(1, 1) *P* 12	6	4550,68	21968,6	3		(4, 2) *R* 14
7	4547,11	21985,9	3			7	4559,05	21928,3	2		
8	4555,01	21947,7	6		(2, 1) *P* 17	8	4568,48	21883,0	5		(2, 1) *R* 19
9	4564,04	21904,3	5		(4, 1) *R* 25	9	4579,15	21832,0	2		
10	4574,07	21856,3	4			10	4590,84	21776,4	2		
11	4585,33	21802,6	3			11	4603,71	21715,6	2		
12	4597,76	21743,7	8		(2, 1) *P* 19; (2, 2) *R* 2	12	4617,69	21649,8	5		(2, 2) *P* 5
13	4611,22	21680,2	6		(2, 2) *P* 4	13	4632,77	21579,3	5		John.
14	4625,92	21611,3	5			14	4649,08	21503,6	3		
15	4641,70	21537,8	4			15	4666,53	21423,2	4		
16	4658,66	21459,4	5		(0, 1) *R* 16	16	4685,17	21338,0	3		
17	4676,90	21375,7	4		(1, 2) *P* 2	17	4705,03	21247,9	3		
18	4696,31	21287,4	3			18	4726,06	21153,4	3		
19	4716,91	21194,4	3			19	4748,33	21054,2	3		
20	4738,82	21096,4	5		(3, 1) *P* 27	20	4771,89	20950,2	2		
21	4760,71	20994,0	3		(5, 2) *R* 27	21	4796,76	20841,6	2		
22	4786,40	20886,7	3			22	4822,82	20728,9	2		
23	4812,15	20775,0	2			23	4850,27	20611,7	1		
24	4839,30	20658,4	2			24	4879,10	20489,9	1		
25	4867,84	20537,3	2			25	4909,31	20363,8	1		
26	4897,62	20412,4	1			26	4940,87	20233,7	1		
27	4928,84	20283,1	0			27	4973,89	20099,4	1		
28	4961,48	20149,7	0			28	5008,28	19961,4	0		(2, 3) *P* 16
29	4995,63	20011,9	00								

Tabelle 3e. Bande (4, 2).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
5	4462,28	22403,8	2		(1, 1) *R* 6	5	—	—	—	—	
6	4467,88	22375,7	0			6	4477,86	22325,9	1		(5, 2) *R* 14
7	4474,48	22342,7	0			7	4486,07	22285,5	2		
8	4482,10	22304,7	0			8	4495,20	22239,7	4		(3, 1) *R* 19
9	4490,80	22261,5	1			9	4505,47	22189,0	1		
10	4500,58	22213,2	2			10	4516,78	22133,5	1		
11	4511,48	22159,5	2			11	4529,23	22072,6	2		
12	4523,41	22101,0	3		(7, 1) *R* 31	12	4542,79	22006,8	1		
13	4536,48	22037,4	4		(5, 0) *P* 32	13	4557,39	21936,3	2		(0, 1) *R* 9
14	4550,68	21968,6	3		(3, 2) *P* 6	14	4573,14	21860,7	1		
15	4566,21	21893,9	4		(1, 1) *R* 15	15	4590,12	21779,8	7		(1, 1) *P* 15; (2, 1) *R* 20; (7, 1) *R* 33
16	4582,56	21815,8	3			16	4608,09	21694,9	2		
17	4600,27	21731,8	2		(2, 2) *R* 3	17	4627,44	21604,2	2		
18	4618,93	21644,0	2			18	4647,69	21510,1	2		
19	4639,04	21550,2	7		(2, 2) *R* 9; John.	19	4660,41	21410,0	2		
20	4660,08	21452,9	5		(4, 1) *P* 27	20	4692,05	21306,7	2		
21	4682,62	21349,6	3			21	4716,22	21197,5	1		
22	4706,14	21242,9	6		(1, 2) *R* 8	22	4741,28	21085,5	2		
23	4731,14	21130,7	2			23	4767,98	20967,4	1		
24	4757,20	21014,9	2			24	4795,68	20846,3	3		(3, 1) *R* 30
25	4784,79	20893,7	5		(4, 1) *R* 32; (2, 2) *P* 17	25	4824,94	20719,9	1		
26	4813,48	20769,2	1			26	4855,29	20590,4	1		
27	4843,66	20639,8	1			27	4887,15	20456,1	1		
28	4875,15	20506,5	1			28	4920,31	20318,3	1		
29	4908,12	20368,7	1		(0, 2) *P* 15	29	4954,94	20176,3	0		
30	4942,24	20228,1	1			30	4990,87	20031,0	0		

Tabelle 3f. Bande (5, 2).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
6	—	—	—	—		6	4407,04	22684,6	0		
7	4403,78	22701,4	2		(6, 1) *P* 23	7	4414,84	22644,5	0		
8	4411,05	22664,0	00			8	4423,70	22599,2	1		
9	4419,65	22619,9	00			9	4433,74	22548,0	0		
10	4429,18	22571,2	4	1	(3, 1) *P* 14	10	4444,69	22492,5	4		(4, 1) *R* 20
11	4439,71	22517,7	4		(3, 1) *R* 18	11	4456,85	22431,1	00		
12	4451,31	22459,0	00			12	4470,00	22365,1	00		
13	4464,03	22395,0	00			13	4484,16	22294,5	00		
14	4477,86	22325,9	1		(4, 2) *P* 6	14	4499,46	22218,7	3		(5, 1) *P* 24
15	4492,77	22251,8	1			15	4515,89	22137,8	0		
16	4508,80	22172,7	0			16	4533,47	22052,0	00		
17	4525,97	22088,5	4		(0, 1) *R* 5; (1, 1) *P* 11	17	4552,13	21961,6	00		
18	4544,13	22000,3	1			18	4571,88	21866,7	00		
19	4563,48	21907,0	1			19	4592,83	21767,0	00		
20	4584,11	21808,4	4		(2, 0) *R* 28; (5, 1) *P* 27	20	4614,92	21662,8	4		(5, 1) *P* 28; John.
21	4605,79	21705,8	5		(5, 1) *R* 29	21	4638,16	21554,3	4		(6, 1) *P* 31; John.
22	4628,87	21597,5	1		(0, 1) *P* 13	22	4662,77	21440,5	3		(2, 1) *R* 23
23	4652,85	21486,2	2		John.	23	4688,36	21323,5	1		
24	4678,31	21369,3	3		John.	24	4715,44	21201,0	0		
25	4704,91	21248,5	2			25	4743,54	21075,4	00		
26	4732,75	21123,5	1			26	4773,03	20945,2	4		(1, 2) *P* 12
27	4761,94	20994,0	3		(3, 2) *R* 21	27	4803,81	20811,0	00		
28	4792,09	20861,0	0			28	4835,72	20673,7	0		
29	4824,03	20723,8	0			29	4869,28	20531,2	00		
30	4857,35	20581,6	1			30	4904,23	20384,9	1		(1, 2) *R* 20
31	4891,78	20436,8	0			31	4940,31	20236,0	00		
32	4927,60	20288,2	0		(1, 3) *R* 5						

Tabelle 4a. Bande (1, 3).

R-Zweig						*P*-Zweig					
K	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen	*K*	λ	ν_{vac}	I_e	I_a	Bemerkungen
4	4922,34	20309,9	00			4	4930,72	20275,4	00		
5	4927,60	20288,2	0		(5, 2) *R* 32	5	4937,73	20246,6	00		
6	4933,88	20262,4	0			6	4946,06	20212,5	0		
7	4941,65	20230,5	0			7	4955,61	20173,5	0		
8	4950,46	20194,5	1			8	4966,21	20130,5	1		(0, 2) *R* 19; (1, 2) *P* 21
9	4960,43	20153,9	0			9	Durch Na-Linie überdeckt				
10	4971,88	20107,5	1			10	4991,57	20028,2	0		
11	4984,52	20056,5	0			11	5005,99	19970,5	00		
12	4998,52	20000,4	0								
13	5013,70	19939,8	0								
14	5030,15	19874,6	0								

Tabelle 4b. Bande (2, 3).

8	4865,97	20545,2	00			8	4881,26	20480,8	1		(0, 2) *R* 15
9	4875,74	20504,0	00			9	4892,97	20431,8	00		
10	4886,63	20458,3	0			10	4905,69	20378,8	00		
11	4898,84	20407,4	1			11	4919,73	20320,7	00		
12	4912,06	20352,4	0			12	4934,80	20258,6	00		
13	4926,70	20291,9	0		(2, 1) *P* 30	13	4951,36	20191,0	1		(0, 2) *P* 17
14	4942,59	20226,7	1		(0, 2) *R* 18	14	4968,92	20119,5	00		
15	4959,83	20156,4	0			15	4988,06	20042,3	00		
16	Durch Na-Linie überdeckt					16	5008,28	19961,4	0		(3, 2) *P* 28
17	4997,91	20002,8	00			17	5029,93	19875,5	0		(2, 2) *P* 26
18	5019,30	19917,6	00								

Fig. 2. Bandenspektrum des NaH. *A* Absorption. *E* Emission.

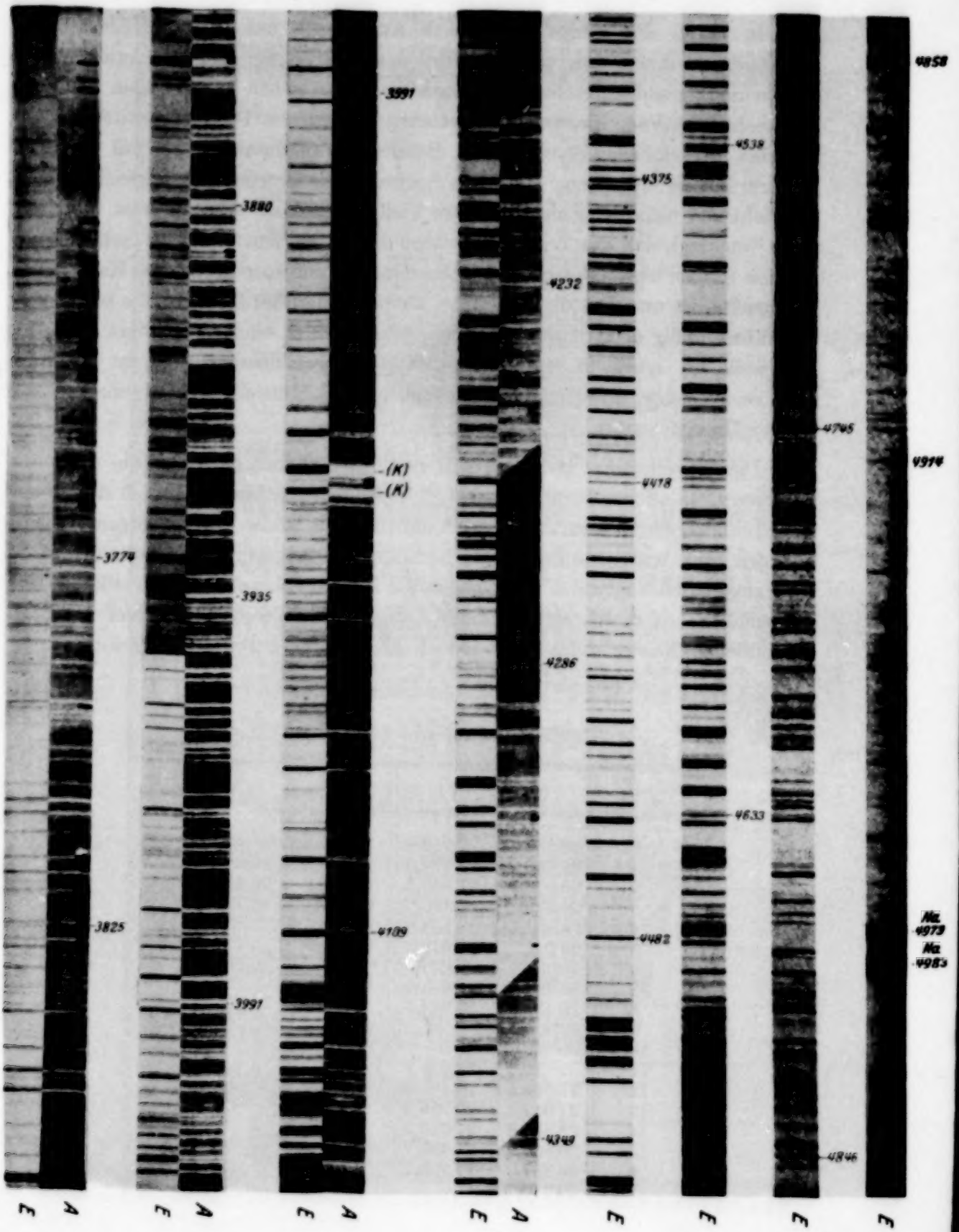


Fig. 2. Bandenspektrum des NaH. *A* Absorption. *E* Emission.

In Fig. 2 sind einige vergrößerte Ausschnitte aus dem Emissionsspektrum wiedergegeben und zum Teil dem entsprechenden Absorptionsspektrum gegenübergestellt. (Die meisten Linien sehen leider wegen der ungeschickten Vergrößerung unscharf aus.) Wegen des Fortratdiagramms, welches die einfache Struktur der Banden veranschaulicht, sei auf die zitierte Arbeit verwiesen. Daß das Spektrum außerordentlich verwickelt aussieht und mehr den Charakter eines Viellinienspektrums hat, kommt von dem Umstand, daß das Trägheitsmoment des Anfangszustandes viel größer als das des Endzustandes ist und infolgedessen keine ausgesprochene Kante vorhanden ist und daß die Linien bei kleinen Quantenzahlen, wo sie noch verhältnismäßig dicht zusammenliegen, sehr schwach sind. Besonders das langwelligere Gebiet, in dem die Banden sehr durcheinanderlaufen, ist viel unübersichtlicher. Die Einordnung gelingt nur mit Hilfe des viel einfacheren Absorptionsspektrums.

Die Einzelbanden lassen sich in vier Progressionen einteilen, die den unteren Oszillationszahlen $v'' = 0, 1, 2$ und 3 entsprechen. Tabelle 5 stellt die Nullinien der Banden schematisch dar (über die Weise, wie sie berechnet wurden, vgl. weiter unten). Die Numerierung der Schwingungsquanten des angeregten Zustandes v' ist gegen die in der früheren Arbeit um Eins verschoben, wo sie als nicht endgültig angenommen wurde. Die hier angenommene Numerierung steht jedoch noch nicht außer jedem Zweifel.

Tabelle 5. Nullinienschema ($\nu_{P(0)}$).

v' \ v''	0	1	2	3
0	23 282,8	22 149,9	21 055,4	—
1	23 626,6	22 493,5	21 398,8	20 341,1
2	23 976,0	22 842,8	21 748,2	20 690,9
3	24 329,8	23 196,8	22 102,2	
4	24 687,2	23 554,5	22 459,6	
5	25 046,6	23 913,4	22 818,9	
6	25 406,6	24 274,0		
7	25 766,8	24 634,0		
8	26 126,3	24 993,5		
9	26 484,0	—		
10	26 838,3	—		
11	27 190,6	26 057,7		
12	27 539,2	26 406,0		
13	27 882,8	26 750,3		
14	28 222,8	27 090,3		
15	28 556,9	27 423,7		
16	28 887,0	27 753,7		
17	29 210,7			

Tabelle 6a.

$$R(K-1) - P(K+1) = F''(K+1) - F''(K-1) = \Delta_2 F''(K).$$

$$v'' = 0.$$

K	(0, 0)	(1, 0)	(2, 0)	(3, 0)	(4, 0)	(5, 0)	(6, 0)	(7, 0)	(8, 0)	(9, 0)	(10, 0)	(11, 0)	(12, 0)	(13, 0)	(14, 0)	(15, 0)	(16, 0)	(17, 0)	$\Delta_2 F''(K)_{\text{ber.}}$
1		29,4*	28,3*	29,0	28,9*	28,9*	28,7	29,0*	29,1*	29,2	28,8								29,0
2		48,3*	48,4*	48,2*	48,3	48,3	48,1*	48,5	48,5	48,4	48,2*								48,3
3		67,2*	67,6	67,3*	67,5*	67,5*	67,3*	67,5*	67,5*	67,6*	67,7*								67,5
4		86,7*	86,9*	87,0*	86,7*	86,7	86,9*	86,2*	86,9*	87,1	87,0*	87,0*	86,2						86,7
5	105,7*	105,9*	106,2	105,9	105,8*	105,7	105,9	105,8*	106,1*	105,8*	106,1	105,9	106,3						105,8
6	125,0*	125,2	125,0	124,9*	125,5*	125,0*	124,7*	125,1	125,0	125,1	125,0*	124,9*	124,6						124,9
7	143,9*	143,8	144,0	144,1*	143,9*	144,0	143,8*	144,0	143,7	144,1*	143,8	144,0*	143,8						143,8
8	162,4*	162,6*	163,0	162,7	162,8	162,4*	162,4	162,7	162,7	163,0*	162,7	162,6	162,8						162,6
9	181,0*	181,7*	181,6*	181,1*	181,5*	181,4*	181,3*	180,9*	181,5*	181,4	181,5*	181,1*	181,3*	181,0	181.5				181,3
10	199,0*	199,8*	199,9*	200,2*	199,9*	200,3*	200,2*	199,8*	199,7*	200,2*	199,5*	200,0*	199,8	199,7	199,4				199,8
11	218,1*	218,4	218,3*	218,5	218,3	218,4*	218,3*	218,3	218,4	218,5*	218,1	218,2	218,4	218,2	218,4				218,2
12	—	236,1*	236,7*	236,7*	236,4	236,7	236,6	236,6	236,4	236,4	236,2	236,0*	236,1*	236,4	236,6	236,4			236,4
13	255,3*	254,0	254,1*	254,4*	254,5	254,7*	254,3*	254,4*	254,7	254,8	254,8	254,5*	254,7*	254,7	254,4	254,2			254,4
14		272,3*	273,0*	272,0*	272,3*	272,3	272,3	272,3*	272,4	272,4*	271,6*	272,1	272,2*	272,2	272,2	272,4*			272,2
15		289,8*	289,6	289,8*	289,9*	290,1*	290,0	289,7*	289,4	289,2*	289,3*	289,6*	289,4*	289,4*	289,4	289,8			289,8
16		307,5	307,5*	307,7*	307,3	307,1*	307,4*	306,8*	307.2	306,6*	306,8*	307,0	306,4*	306,9*	306,9	—			307,1
17		324,1*	324,0*	324,3	324,3	324,2*	324,0	323,9*	324,1*	324,7*	324,0*	324,0*	323,8*	324,2*	323,9*	323,9*	324,0*		324,3
18			341,7*	340,7*	341,5	340,8*	340,8*	340,7	340,4*	341,0*	340,8*	340,7*	340,7*	341,1	340,9*	340,7	341,0		341,1
19			357,9	357,0*	358,0	357,6	357,2*	357,5	357,8	357,6	357,1*	357,9*	357,2*	357,7	357,4	357,2*	357,2		357,7
20			372,9*	373,6*	373,9	374,0*	374,1*	374,3	373,4*	373,9*	373,8	373,7	373,4	373,4	374,2	373,3*	373,9		373,9
21			389,4*	390,2*	390,0*	390,0*	389,9*	389,7	389,3	389,5*	390,0*	389,2*	389,4	389,6	389,9	389,9*	389,6		389,9
22			405,6*	406,4*	405,1*	405,4*	405,2*	405,9	405,8	404,9*	405,2*	405,0	405,2	405,2*	405,0	405,2	405,5*	405,6	405,6
23			421,2*	421,0*	420,4*	421,2*	421,1	420,4*	421,0*	420,3*	420,1	420,2	420,4*	420,9*	420,4*	420,9*	420,9*	421,7	420,9
24			436,2	435,3*	435,9*	435,9*	435,8*	436,1	435,5*	436,0	435,4*	435,8	435,7	435,7	435,4*	436,0*	435,6*	436,3	436,0
25			450,9*	450,5*	450,8	450,5	450,2	450,6	450,3*	450,2	449,7	450,6	450,6	450,0*	450,5	451,4*	450,9*		450,6
26			464,9*	465,4*	464,9*	464,6*	465,1*	464,3*	464,8	—	464,7	464,5	464,6*	465,4*	465,4*	464,9*	465,4*		465,0
27			479,3*	478,9	478,4*	478,9*	478,3*	477,8*	478,9	478,8*	478,5	479,1	478,8	479,4*		479,2	480,1*		478,9
28				492,5	492,4	492,5	492,6	492,1	492,3*	492,4*	492,1*	492,0*	492,6*	492,9*					492,5
29					505,6	505,8*	505,3*	505,7*	505,7*	505,0*	505,5	505,4	506,1						505,7
30						518,1*	518,2*	518,2*	518,2	518,4*	518,8*	519,0*	519,0*						518,6
31						531,2*	530,7	531,0	531,0	530,8*	530,8*	531,7*	531,4						531,0
32								542,9*	543,3*	542,2*	543,3*	543,2	542,9*						543,0
33									555,4*	554,8	554,5*	554,9	555,0						554,6
34										565,6*		565,9*							565,8
35										577,3									576,6
36										587,9									587,0

Tabelle 6b.

$$R(K-1) - P(K+1) = F''(K+1) - F''(K-1) = \Delta_2 F''(K).$$
$$v'' = 1.$$

K	(0, 1)	(1, 1)	(2, 1)	(3, 1)	(4, 1)	(5, 1)	(6, 1)	(7, 1)	(8, 1)	(9, 1)	(10, 1)	(11, 1)	(12, 1)	(13, 1)	(14, 1)	(15, 1)	(16, 1)	$\Delta_2 F''(K)_{\text{ber.}}$
1			28,2*	28,5*	28,8*													28,2
2			46,5	47,1*	47,9*	46,7*												47,0
3			66,0	65,7	65,6*	65,6*	65,4											65,7
4	83,9*	84,3	84,4*	84,5*	83,8*	83,8*	84,2						83,5*					84,4
5	102,9*	103,2	103,0*	102,4*	102,6	103,4*	102,8*						102,6*	102,8*				103,0
6	121,4*	121,5	121,3	121,2*	121,2*	121,7	121,7*						121,7*	122,5				121,5
7	139,8*	139,8*	140,0*	140,0*	140,0*	139,5*	139,9*	140,1*					139,8	140,4*				139,9
8	158,5*	158,3	158,4*	158,2	158,0*	158,4*	158,4	158,2				158,7*	158,3*	158,2*	158,2*			158,2
9	175,8	176,5	176,1*	176,5*	176,3*	176,6	177,1*	175,6*				176,7*	176,8*	176,8*	176,8*			176,4
10	194,0*	194,0*	193,6	194,7*	194,4	194,3*	194,4	194,4				193,9	194,5	194,4	195,0*	194,5		194,4
11	212,1	212,5*	212,1*	212,1*	212,1	212,1*	212,0*	212,2*				212,3	211,6	212,4*	212,1	212,1		212,2
12	229,9*	230,0	229,9	230,4*	229,8	229,8	230,0	229,9*	229,8*	. . .	. . .	229,9*	230,0*	230,4*	229,3*	229,7*		229,9
13	247,3	247,1*	247,3	247,3*	247,9*	247,5	247,5*	247,6	247,4				248,1*	247,4	247,3*	246,9*		247,4
14	264,7	264,8*	265,0*	264,0*	264,5*	264,2*	264,9*	264,4*	264,5				264,7	264,7	263,4*	264,6*		264,7
15	281,7	281,6	281,8	281,6*	281,5*	281,6*	281,8	281,8	281,7*	. . .	. . .	. . .	281,9	281,4	281,8*	281,5*		281,8
16	298,3*	298,9*	298,8*	298,2*	298,7	298,9*	298,9*	298,7	298,8					298,4*	298,7*	298,3*		298,6
17	315,3	314,7	314,9	315,3*	314,7*	315,2*	315,7*	315,2*	315,3						314,2*	314,0*	314,9*	315,2
18		331,7*	331,5*	331,4*	331,1*	331,7	331,5*	332,0*	330,7*						331,1*	331,9*	331,3*	331,5
19		347,7*	347,4*	347,5*	347,7*	347,2*	346,9*	348,0*	347,3	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	347,4	347,1*	347,8*	347,6
20		362,9*	363,0*	363,6*	363,2*	362,8*	364,0*	362,7*	363,1							362,9	362,9*	363,3
21		379,0*	378,8*	378,7	378,6*	378,8	379,1*	378,4*	378,4*							378,5	379,8*	378,8
22		393,5*	393,5	393,6*	393,8*	394,0*	393,7*	393,9*	393,7*							393,5*	394,0	393,9
23			408,8*	408,8	408,7	408,6*	408,3*	408,9*	409,0*	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	408,8*		408,8
24			423,4*	423,3	423,1	423,4*	423,3	423,1	423,0									423,3
25			437,1*	437,5	437,7*	437,4	437,7*	437,4*	437,2*									437,5
26			450,7*	451,2*	451,4*	451,0*	451,1*	451,2	451,5*									451,3
27			464,0*	464,3	464,6*	464,9	464,5	464,6	464,5									464,8
28			477,7*	477,5*	477,8	477,9	478,4*	477,8*	478,1*									477,9
29			490,8*	490,5	490,6	490,7	491,0*	490,8										490,7
30				503,5	502,7	502,9*	502,9*	502,9										503,0
31				515,5*	514,6*	515,1	514,8	515,1										515,0
32				526,8	526,4*	527,1	526,8	527,0*										526,6
33								538,1										537,7
34								547,9*										548,5

Tabelle 6c. $R(K-1) - P(K+1) = F''(K+1) - F''(K-1) = \Delta_2 F''(K)$.

	$v'' = 2$.							$v'' = 3$.		
K	(0, 2)	(1, 2)	(2, 2)	(3, 2)	(4, 2)	(5, 2)	$\Delta_2 F''(K)_{ber.}$	(1, 3)	(2, 3)	$\Delta_2 F''(K)_{ber.}$
1							27,4			26,6
2				45,7*			45,7			44,4
3	63,9*	64,3	63,5*	63,9			63,9			62,1
4	81,9*	81,7	82,0*	82,1*			82,0			79,7
5	99,8*	100,0	100,2*	100,2*			100,1	97,4		97,2
6	117,9*	117,9	118,1*	118,2*	118,2*		118,1	114,7*		114,7
7	135,6	136,1	135,9*	135,9*	136,0*		136,0	131,9*		132,0
8	153,9*	153,9	153,5	153,9	153,7	153,4*	153,8	—		149,3
9	171,2	171,3*	171,2*	171,3*	171,2	171,5*	171,4	166,3	166,4	166,4
10	188,9	188,6*	188,7*	188,7*	188,9	188,8	188,9	183,4	183,7	183,3
11	206,4	205,6*	206,0*	206,5*	206,4	206,1*	206,3		199,7	200,1
12	223,4	223,3	223,4	223,3	223,2*	223,2*	223,4		216,4*	216,7
13	240,4	239,9*	240,3*	240,1*	240,3*	240,3*	240,4		232,9	233,1
14	256,8*	256,9	257,1	257,0*	257,6*	257,2	257,2		249,6*	249,3
15	273,9*	273,8	273,3	273,3	273,7*	273,9*	273,7		265,3*	265,3
16	289,8*	290,5	290,0*	289,9	289,7*	290,2	290,0		280,9*	281,0
17	305,7	306,0*	305,7*	306,0*	305,7	306,0	306,1			
18	322,1*	322,1	321,7*	321,5*	321,8*	321,5*	321,9			
19		337,6	337,9*	337,2	337,3	337,5*	337,4			
20		353,0*	352,6	352,8	352,7*	352,7*	352,7			
21		368,0*	367,6*	367,5*	367,4*	367,9*	367,7			
22			382,3*	382,3*	382,2	382,3*	382,3			
23			396,8	396,8	396,6*	396,5*	396,7			
24			410,9	411,2	410,8	410,8	410,7			
25			425,1*	424,7	424,5	424,1*	424,4			
26				437,9	437,6*	437,5	437,7			
27				451,0	450,9	450,4	450,7			
28					463,5	462,8*	463,3			
29					475,5	476,1*	475,6			
30						487,8	487,5			

Tabelle 7. $R(K) - P(K) = F'(K+1) - F'(K-1) = \Delta_2 F'(K)$.

	$v' = 0$.				$v' = 1$.				
K	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$	(1, 0)	(1, 1)	(1, 2)	(1, 3)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$
1				11,4	11,5				11,5
2			19,2*	19,0	19,6*		19,0*		19,2
3		25,8*	26,9*	26,5	26,9*	26,8	27,0		26,8
4		33,9*	34,1*	34,1	34,6*	34,5	34,4	34,5	34,4
5	41,7*	42,0*	41,7	41,6	41,8*	42,1	41,8	41,6*	42,0
6	49,0*	49,4*	49,1	49,0	48,9*	49,5*	49,7	49,9	49,5
7	56,9*	56,7	56,5*	56,4	57,5*	57,4	57,1	57,0	57,0
8	64,0*	63,5	63,8	63,7	64,8*	64,9	64,5*	64,0*	64,4
9	70,9*	71,0*	71,1*	70,9	72,1	71,6	72,1	—	71,7
10	78,1*	77,9	78,1	78,1	78,9	79,0	79,2	79,3	78,9
11	84,5*	85,1	85,2	85,1	86,1*	86,0*	86,1*	86,0	86,1
12	92,0*	92,1	92,2	92,1	93,0	93,5*	93,0*		93,1
13	99,7*	99,2*	98,8	98,9	99,5*	100,1	100,2		100,0
14	105,3*	105,3	105,5	105,7	106,6*	106,5*	106,6*		106,8
15		112,3*	112,1*	112,3	113,3	114,1*	113,5		113,5
16		118,4	118,6*	118,7	119,6*	119,8	120,0		120,1
17			124,3*	125,1	126,0*	126,3	126,4		126,5
18			132,1*	131,2	132,2*	132,7	132,7*		132,7
19			137,3*	137,2		138,8*	138,8		138,8
20						144,7*	144,7*		144,7
21						150,0	150,6*		150,4
22						156,0*			155,9
23						161,5*			161,3

Tabelle 7 (Fortsetzung).

	$v' = 2$.					$v' = 3$.			
K	(2, 0)	(2, 1)	(2, 2)	(2, 3)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$	(3, 0)	(3, 1)	(3, 2)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$
1	11,6				11,6	11,6*	12,0		11,6
2	19,4	19,2*			19,3	19,4	19,3		19,3
3	27,2*	27,2*	27,0*		27,0	27,1*	27,1*	27,1*	27,0
4	34,7	34,5*	34,6*		34,6	34,8*	34,8	34,7	34,7
5	42,2*	42,1*	42,3*		42,2	42,4*	42,3*	42,6*	42,3
6	50,3	50,2*	49,7*		49,8	50,2*	49,6*	50,3*	49,9
7	57,5	57,4	57,2*		57,3	57,7*	57,3*	57,6	57,4
8	64,8	65,3*	65,2*	64,4*	64,7	64,8*	65,2	64,7*	64,8
9	72,4*	72,6*	72,5*	72,2	72,1	72,3*	72,3*	72,3*	72,2
10	79,8*	79,7*	79,4*	79,5	79,4	79,6	79,4*	79,9	79,5
11	86,9*	86,5	87,1	86,7	86,5	87,2*	87,3*	87,0	86,7
12	93,4*	93,7*	93,8*	93,8	93,6	93,8*	94,4*	93,9*	93,8
13	100,8*	101,2*	100,5	100,9*	100,6	101,2*	100,8	100,9*	100,8
14	107,3*	107,5	107,6*	107,2*	107,5	108,1	107,5*	107,7	107,7
15	114,7*	114,4	114,3	114,1	114,2	114,5*	114,4*	114,6	114,5
16	120,9	120,9	120,4	—	120,8	120,9*	121,3*	121,4*	121,1
17	127,6*	127,5*	127,4*	127,3*	127,3	127,8*	127,8*	127,8*	127,6
18	132,7*	133,4	134,0*		133,6	133,7*	134,3*	134,0	134,0
19	139,8*	139,3*	139,8		139,8	139,5*	140,5*	140,2	140,2
20	145,8*	145,5*	145,6*		145,8	146,2*	146,2*	146,2*	146,2
21	150,8*	151,6	151,5*		151,7	152,0	151,8	152,4*	152,1
22	156,9	157,1	157,2		157,4	157,7*	157,8	157,8	157,8
23	162,9*	162,6*	162,9		162,9	163,2*	163,0*	163,3	163,4
24	168,6*	167,9*	167,8		168,2	168,4*	168,6	168,5	168,7
25	173,5	173,6	173,1		173,3	174,3*	173,6	173,5	173,9
26	178,4*	178,3*	178,5*		178,3	178,5	178,4	178,7	178,9
27	182,3*	182,8*			183,0	183,5*	183,9*	183,7	183,6
28	188,5*	188,3*			187,6	188,8	187,9	188,3*	188,2
29		192,2*			191,9	192,2	192,2		192,6
30		196,6*			196,0		197,3*		196,8
31							201,1		200,8

Tabelle 7 (Fortsetzung).

	$v' = 4$.				$v' = 5$.			
K	(4, 0)	(4, 1)	(4, 2)	$\Delta_2 F'' (K)_{\text{ber.}}$	(5, 0)	(5, 1)	(5, 2)	$\Delta_2 F' (K)_{\text{ber.}}$
1	11,5	12,2*		11,6	11,7			11,6
2	19,5	18,8		19,3	19,6*	19,4*		19,3
3	27,0*	26,6*		27,0	26,9	26,2*		26,9
4	34,5*	34,6*		34,7	34,7	34,5*		34,6
5	42,6*	42,1*		42,3	42,3*	42,3*		42,1
6	49,9*	49,9*	49,8*	49,9	49,6	49,4*		49,7
7	57,7*	57,4*	57,2	57,4	57,1	57,1	56,9*	57,2
8	64,9*	64,9	65,0*	64,8	64,8	64,9*	64,8	64,6
9	72,5*	71,9*	72,5	72,2	71,8*	72,1*	71,9	72,0
10	79,7*	79,5*	79,7	79,5	79,3*	79,4	78,7*	79,2
11	86,6*	86,8	86,9	86,7	86,8*	86,4	86,6*	86,4
12	93,9	94,2*	94,2*	93,8	93,3	93,6*	93,9	93,5
13	100,9	101,1*	101,1*	100,8	100,4	100,2*	100,5	100,5
14	108,0*	108,0	107,9*	107,7	107,9*	107,3*	107,2*	107,3
15	114,2*	114,6	114,1*	114,4	113,9	114,1*	114,0	114,0
16	121,1	121,0*	120,9	121,1	120,6*	120,9*	120,7	120,7
17	127,8	127,3*	127,6*	127,6	127,2*	127,3*	126,9*	127,2
18	133,7	133,9*	133,9	133,9	133,5	133,4*	133,6	133,5
19	139,6	140,1*	140,2*	140,1	139,4*	139,7*	140,0	139,7
20	146,2*	146,0*	146,2*	146,2	145,6*	145,5*	145,6*	145,7
21	152,1	151,8	152,1	152,1	151,5*	151,8*	151,5*	151,6
22	157,8*	157,5	157,4*	157,8	157,7*	157,4	157,0*	157,3
23	163,7*	163,3*	163,3	163,3	163,0*	162,9*	162,7	162,9
24	168,3*	168,6	168,6*	168,7	168,0*	168,1*	168,3	168,2
25	173,6*	173,5*	173,8*	173,9	173,3*	173,4*	173,1	173,4
26	178,5*	179,3*	178,8	178,9	178,7*	178,3	178,3*	178,4
27	183,9*	183,7*	183,7	183,7	182,9	183,2*	183,0*	183,2
28	188,5	188,4	188,2	188,3	187,7*	188,2*	187,9	187,9
29	192,1*	192,9	192,4*	192,8	192,2*	192,1*	192,6	192,3
30		197,0*	197,1	197,0	196,9*	196,5	196,7*	196,5
31		201,1*		201,0	200,8	200,5*	200,8	200,6
32		205,4*		204,8	205,2*	204,3*		204,5
33		208,4		208,4				

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Tabelle 7 (Fortsetzung).

	$v' = 6$.			$v' = 7$.			$v' = 8$.		
K	(6, 0)	(6, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$	(7, 0)	(7, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$	(8, 0)	(8, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$
1	11,6*		11,5	11,4		11,4	11,2		11,3
2	19,1	19,4	19,1	19,1		19,0	18,7		18,8
3	26,7*	26,8	26,8	26,4*		26,5	26,6*		26,3
4	34,0*	34,6*	34,4	33,8*		34,1	33,7*		33,7
5	41,5*	41,9	41,9	41,4		41,6	41,1*		41,1
6	49,3*	49,3	49,4	49,2*		49,0	48,8*		48,5
7	56,9*	57,1*	56,9	56,5		56,4	55,7		55,8
8	64,2	64,7*	64,2	63,4	63,1*	63,7	62,9		63,0
9	71,2	71,5	71,5	71,2	70,9	70,9	69,9*		70,2
10	78,8*	78,5*	78,8	78,1*	78,3	78,1	77,4*		77,3
11	86,5*	85,9	85,9	84,7*	84,9*	85,2	84,3	85,0*	84,3
12	92,6	93,3*	92,9	92,1*	92,2*	92,2	91,4	91,0*	91,3
13	99,6	99,9*	99,9	99,1*	99,0*	99,0	98,2	98,0	98,0
14	106,7*	106,1	106,7	105,8	106,1	105,8	104,7	104,6	104,7
15	113,3	113,5*	113,4	112,1*	112,7*	112,4	111,3	111,0	111,3
16	119,9	120,0*	120,0	118,5*	119,5*	118,9	117,9	117,8*	117,7
17	126,9*	126,4*	126,4	125,3	125,2	125,3	124,0*	124,4*	124,0
18	132,5*	132,9*	132,7	131,6	132,2*	131,6	130,1*	130,5	130,2
19	138,6*	139,0*	138,9	137,9	138,1*	137,7	136,2*	135,9*	136,3
20	144,7	145,5*	144,9	143,7	143,8*	143,6	142,1	142,8*	142,2
21	150,5	151,1*	150,7	149,8	149,6*	149,5	147,9	147,9*	147,9
22	156,5*	156,4*	156,4	154,9	155,5*	155,1	153,7*	153,8*	153,5
23	161,9*	161,9*	161,9	161,3	161,0*	160,6	159,0*	159,6*	159,0
24	166,8	167,5*	167,3	166,0*	166,1*	165,9	165,1*	164,6*	164,3
25	172,5*	172,7*	172,4	170,9*	171,4	171,1	169,9	169,8	169,4
26	177,5*	177,5*	177,4	176,0*	176,1	176,0	174,3*	174,7*	174,3
27	182,7	182,1	182,2	180,8*	181,1*	180,8	179,0	179,9*	179,1
28	186,9*	187,3*	186,9	185,5*	185,9	185,5	184,5*	184,1	183,8
29	191,5*	191,9*	191,3	190,1*	190,2	190,0	188,9*	188,5*	188,2
30	195,4*	195,8	195,5	194,2*	194,6	194,2	193,0		192,5
31	199,4	200,1*	199,6	198,5*	198,3*	198,3	197,2*		196,7
32	203,4*	203,9	203,5	202,5	202,2	202,3	200,7		200,7
33		207,6	207,2	205,8*	205,8*	206,0			
34					210,2*	209,6			
35					213,3	213,0			

Tabelle 7 (Fortsetzung).

	$v' = 9$.		$v' = 10$.		$v' = 11$.		
K	(9, 0)	$\Delta_2 F'(K)_{\text{ber.}}$	(10, 0)	$\Delta_2 F'(K)_{\text{ber.}}$	(11, 0)	(11, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{\text{ber.}}$
1	10,8*	11,1	10,4*	11,0			10,9
2	18,5*	18,6	18,7	18,3			18,1
3	26,1	26,0	25,8*	25,6	25,6*		25,3
4	33,2*	33,3	32,9*	32,9	32,9*		32,4
5	40,9	40,7	40,3*	40,1	39,0*		39,6
6	47,9*	47,9	47,3	47,3	46,5		46,7
7	55,6*	55,3	54,6*	55,4	53,1	53,7	53,7
8	62,5*	62,3	61,5	61,5	60,1*	60,5*	60,6
9	69,2*	69,4	68,4*	68,5	67,4	67,9*	67,5
10	76,4*	76,4	75,5*	75,4	74,8*	74,3	74,4
11	83,7*	83,3	82,1*	82,2	81,2*	80,8*	81,1
12	90,6*	90,1	89,3	88,9	87,8	87,9	87,7
13	97,1*	96,8	95,0*	95,5	94,4*		94,2
14	103,7	103,4	102,6	102,1	100,8*		100,6
15	109,8*	109,9	108,6*	108,5	107,0		106,9
16	116,5*	116,3	114,4*	114,7	113,4*		113,1
17	122,6	122,6	120,9*	120,9	119,4		119,2
18	129,0*	128,7	127,5*	126,9	126,0*		125,2
19	134,8*	134,6	133,3	132,8	131,5*		131,0
20	140,3*	140,5	138,5	138,6	136,4*		136,7
21	146,8*	146,1	144,7	144,2	142,6		142,2
22	152,1*	151,7	149,9*	149,7	147,9*		147,6
23	157,2	157,1	155,0*	155,0	153,4		152,9
24	162,8	162,3	161,0	160,2	159,1		158,0
25	—	167,4	165,9	165,2	163,4		163,0
26	172,7	172,3	170,3	170,1	168,4		167,9
27	177,6*	177,1	174,9*	174,8	173,1*		172,7
28	181,8*	181,7	179,7	179,3	178,0		177,3
29	186,1*	186,2	184,7	183,9	181,6		181,7
30	190,5*	190,5	188,3*	188,2	185,9*		186,1
31	195,0	194,7	193,0*	192,4	190,7*		190,4
32	199,1	198,7	196,0*	196,4	194,5*		194,5
33	202,7*	202,6	200,5*	200,4	197,6		198,5
34	206,3	206,3	203,7*	204,2	201,6*		202,5
35	209,0*	209,9					
36	212,6*	213,4					
37	216,0	216,7					

Tabelle 7 (Fortsetzung).

	$v' = 12$.			$v' = 13$.			$v' = 14$.		
K	(12, 0)	(12, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$	(13, 0)	(13, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$	(14, 0)	(14, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$
1			10,7			10,5			10,4
2			17,8			17,5			17,3
3			24,9			24,5			24,1
4			32,0		31,1*	31,5			30,0
5	39,0	39,8*	39,0		39,0*	38,4			37,8
6	46,4	46,0	46,0		45,5*	45,3			44,5
7	52,8	52,2	52,9		52,0*	52,1		50,7*	51,3
8	59,8	60,1	59,8	58,8	59,6*	58,9		57,8*	57,9
9	66,4	66,9*	66,6	65,4	65,6*	65,6		64,9*	64,5
10	73,3*	73,6*	73,3	72,2	72,1*	72,2	70,6	71,6*	71,0
11	80,2	80,1	79,9	78,5	78,6*	78,7	77,3	77,5*	77,4
12	86,8	87,2*	86,5	85,5*	86,0*	85,1	84,0	83,9*	83,7
13	92,5*	93,2*	92,9	91,8	91,7*	91,4	89,8	89,3*	89,9
14	99,0*	98,9	99,2	97,8	97,7	97,7	95,5	96,1	96,0
15	105,2*	105,5*	105,4	103,4*	103,8*	103,8	102,5	101,8*	102,0
16	111,7*	111,8	111,6	110,4*	109,7*	109,8	108,7*	108,0*	107,9
17	117,5*		117,5	116,1*	115,9	115,7	113,5	113,5*	113,7
18	123,3*		123,4	121,2*		121,5	119,0*	119,6*	119,4
19	128,9*		129,1	127,7		127,1	125,2*	125,0	125,0
20	134,7		134,7	133,1		132,7	130,4	129,9	130,4
21	140,6		140,2	138,1*		138,1	136,2		135,7
22	146,4*		145,6	144,2*		143,4	141,3*		141,0
23	151,1		150,8	149,0		148,5	146,1		146,1
24	155,7*		155,9	153,5*		153,6	151,2		151,1
25	161,4		160,9	158,6*		158,5	155,7*		156,0
26	166,1		165,8	163,2*		163,4	160,8*		160,7
27	170,6*		170,5	168,0		168,1	164,8*		165,4
28	175,3		175,1	172,8*		172,7			
29	179,7*		179,6	177,6*		177,2			
30	183,8		184,0						
31	187,3*		188,3						
32	191,7		192,6						

Tabelle 7 (Fortsetzung).

	$v' = 15$.			$v' = 16$.			$v' = 17$.	
K	(15, 0)	(15, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$	(16, 0)	(16, 1)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$	(17, 0)	$\Delta_2 F'(K)_{ber.}$
1			10,2			10,0		9,8
2			17,0			16,6		16,3
3			23,7			23,2		22,8
4			30,4			29,8		29,2
5			37,1			36,4		35,6
6			43,8			42,9		42,0
7			50,3			49,3		48,3
8			56,8			55,7		54,5
9			63,3			62,1		60,7
10		69,9	69,7			68,3		66,8
11		75,8	75,9			74,4		72,8
12		82,6	82,1			83,1		78,8
13	88,1	88,6*	88,2			86,5		84,6
14	94,2	94,2*	94,2			92,4		90,4
15	100,3*	100,5*	100,1			98,1		96,0
16	106,2	105,9*	105,9	103,5	103,8	103,8		101,6
17	—	112,2*	111,6	109,0	109,2	109,4		107,0
18	117,7*	117,4*	117,2	114,7*	115,3*	114,9		111,4
19	122,3*	123,2	122,7	120,5	120,3*	120,2		117,6
20	127,8*	128,1*	128,0	125,3	125,5*	125,5		122,8
21	133,5	133,5*	133,3	130,9	131,3	130,7	127,5	127,9
22	138,5*	138,5*	138,5	136,1	136,0	135,8	—	132,9
23	143,5	143,2*	143,5	140,7*	140,8	140,7	137,6	137,8
24	148,3*	148,4*	148,4	145,9*		145,6	142,4	142,6
25	153,3*		153,3	149,8*		150,5	146,9	147,4
26	158,1*		158,1	155,2*		155,2		
27	162,7*		162,8	160,4*		159,9		
28	167,0		167,4	164,5*		164,6		

In den Tabellen 6 und 7 sind weiter die Termdifferenzen $\Delta_2 F'(K)$ und $\Delta_2 F''(K)$ zusammengestellt, die mit Hilfe der Kombinationsbeziehungen $R(K) - P(K)$ und $R(K-1) - P(k+1)$ isoliert werden können. (Werte, die von ungenauen Messungen oder einander überdeckenden Linien herstammen, sind durch * gekennzeichnet.) Gleicher Verlauf der Termdifferenzen entspricht natürlich gleichem Anfangs- bzw. Endzustand, wodurch auch die Richtigkeit der Einordnung der Linien und Banden bewiesen wird.

Wendet man auf das Nullinienschema eine Entwicklung nach Potenzen von $u\,(= v + \frac{1}{2})$ an, so erhält man

$$\nu = 23696{,}1 + 335{,}24\,u' + 4{,}416\,u'^2 - 0{,}3147\,u'^3 + 0{,}00756\,u'^4 - 0{,}000089\,u'^5 - (1170{,}8\,u'' - 18{,}9\,u''^2), \quad (1)$$

und damit lautet die Kernschwingungsformel für den angeregten Zustand

$$\omega_v'' = 335{,}24 + 8{,}832\,u' - 0{,}9441\,u'^2 + 0{,}03024\,u'^3 - 0{,}000445\,u'^4, \quad (2)$$

und für den Normalzustand

$$\omega_v'' = 1170{,}8 - 37{,}8\,u''. \quad (3)$$

Hieraus erhält man

$$\nu_e = 23696{,}1, \quad \omega_e' = 1170{,}8, \quad \omega_e'' = 1170{,}8, \quad \omega_e'' x'' = 18{,}9.$$

Das positive Vorzeichen des zweiten Gliedes in der Formel (2) [sowie des dritten Gliedes in der Formel (1)] zeigt eine merkwürdige Anomalie in dem Gange der Schwingungsintervalle $\Delta\nu'$, auf die schon in meiner früheren Arbeit hingewiesen wurde und die inzwischen auf Grund theoretischer Untersuchung von Weizel[1]) der Entkopplung des Elektronendrehimpulses von der Kernachse infolge der Rotation zugeschrieben wurde. Die bei dem LiH-Molekül auftretenden, analogen Verhältnisse sind schon von Nakamura[2]) mitgeteilt worden.

Die Extrapolation der empirischen Formeln (2) und (3) ergibt die Dissoziationsenergien des Grund-, sowie des angeregten Zustandes:

$$D'' = 2{,}24 \text{ Volt}, \quad D' = 1{,}47 \text{ Volt}.$$

Da die Nullstelle $v' = 0$, $v'' = 0$ des Bandensystems bei 23283 cm^{-1} (= 2,87 Volt) liegt, so beträgt die Energiedifferenz der Systeme, die durch Zerfall aus beiden Zuständen entstehen, 2,10 Volt (= 2,87 + 1,47 − 2,24). Dies stimmt mit der Anregungsenergie für die Resonanzlinie des Natriumatoms (2,1 Volt) gerade überein. Auf Grund der Hundschen Theorie und analog zu dem Fall des LiH-Moleküls ist also anzunehmen, daß das NaH-Molekül im Anregungszustand in ein normales H-Atom und ein angeregtes

[1]) W. Weizel, ZS. f. Phys. **60**, 599, 1930.
[2]) G. Nakamura, ebenda **59**, 218, 1930.

Na-Atom im $2\,^2P$-Zustand zerfällt, dagegen im Normalzustand in ein normales H- und ein normales Na-Atom.

Als Rotationsterme des Moleküles im $^1\Sigma$-Zustand wurde die folgende Formel angenommen:

$$F(K) = B_v K^{*2} + D_v K^{*4} + F_v K^{*6}, \tag{1}$$

wobei $K^* = [K(K+1)]^{1/2}$ und $K = 0, 1, 2, \ldots$

Hieraus ergeben sich die Termdifferenzen

$$\Delta_2 F(K) = F(K+1) - F(K-1) = B_v[(K+1)^{*2} - (K-1)^{*2}] + D_v[(K+1)^{*4} - (K-1)^{*4}] + F_v[(K+1)^{*6} - (K-1)^{*6}], \quad K = 1, 2, \ldots \tag{2}$$

Hiernach bestimmen sich unter Benutzung der in den Tabellen 6 und 7 aufgeführten $\Delta_2 F$-Werte die Konstanten B_v, D_v und F_v. Tabelle 8 gibt die Resultate. Eine Besonderheit, die in enger Beziehung mit der Anomalie in den Kernschwingungsniveaus des angeregten Zustandes (siehe oben) steht, tritt in der Abhängigkeit der B'_v-Werte von v' zutage. Anstatt der üblichen Formel $B'_v = B'_e - \alpha' u'$ gilt hier nämlich

$$B'_v = 1{,}887 + 0{,}0283\,u' - 0{,}004827\,u'^2 + 0{,}0001956\,u'^3 - 0{,}00000342\,u'^4.$$

Die Werte von B''_v nehmen dagegen ungefähr linear mit der Schwingungsquantenzahl ab, wie es die Theorie verlangt. Sie lassen sich darstellen durch

$$B''_v = 4{,}896 - 0{,}130\,u'';$$

Tabelle 8. Rotationskonstanten.

v	Grundzustand			Anregungszustand		
	B''_v	$D''_v \cdot 10^4$	$F''_v \cdot 10^8$	B'_v	$D'_v \cdot 10^4$	$F'_v \cdot 10^8$
0	4,831	— 3,3	1,3	1,900	— 1,85	?
1	4,701	— 3,3	1,4	1,920	— 1,85	?
2	4,571	— 3,3	1,5	1,930	— 1,85	0,9
3	4,440	— 3,4	1,6?	1,934	— 1,85	0,9
4				1,933	— 1,85	1,0
5				1,927	— 1,85	1,1
6				1,916	— 1,85	1,2
7				1,900	— 1,85	1,4
8				1,881	— 1,85	1,6
9				1,859	— 1,85	1,8
10				1,835	— 1,85	2,0
11				1,810	— 1,85	2,3
12				1,785	— 1,85	2,6
13				1,758	— 1,85	2,9
14				1,729	— 1,85	3,2
15				1,698	— 1,85	3,6
16				1,665	— 1,85	4,0
17				1,630	— 1,85	4,4

Tabelle 9. Die Linien, die nicht eingeordnet sind.

λ	ν_{vac}	I_e	Bemerkungen	λ	ν_{vac}	I_e	Bemerkungen
5012,91	19943,0	0		4589,11	21784,6	1	
5012,66	19943,9	0		4587,04	21794,5	00	(6, 2) P 22
5009,70	19955,7	0		4581,05	21823,0	0	
4976,40	20089,3	0		4580,51	21825,5	0	
4953,05	20184,0	1		4578,47	21835,3	0	
4885,70	20462,2	1		4577,45	21840,2	00	(6, 2) R 23
4883,14	20472,9	0		4567,77	21886,4	0	
4865,48	20547,2	00	(3, 3) P 13	4567,35	21888,3	00	
4850,05	20612,6	0	(3, 3) P 12	4566,89	21890,6	00	
4826,94	20711,3	0		4564,91	21900,1	1	
4816,99	20754,1	1		4563,01	21909,2	0	(6, 2) P 21
4815,22	20761,7	00	(3, 3) R 11	4561,39	21917,0	0	
4803,47	20812,5	00	(3, 3) R 10	4558,19	21932,4	2	
4792,70	20859,3	00	(3, 3) R 9	4554,16	21951,8	0	(6, 2) R 22
4788,52	20877,5	0		4549,54	21974,1	1	
4779,42	20917,2	0		4549,12	21976,1	0	
4765,35	20979,0	00		4543,80	22001,9	0	
4755,30	21023,3	00		4533,92	22049,8	00	
4746,46	21062,5	00		4530,68	22065,6	00	
4737,69	21101,4	0		4526,92	22083,9	1	
4735,36	21111,8	00		4522,06	22107,6	1	
4734,63	21115,1	1		4519,99	22117,8	0	
4730,04	21135,8	0		4515,45	22140,0	00	
4724,45	21160,6	0		4507,10	22181,0	0	
4722,24	21170,5	1		4504,66	22193,0	1	
4714,41	21205,6	1		4504,11	22195,7	2	
4713,45	21210,0	1		4493,84	22246,5	1	
4712,83	21212,8	0	(6, 2) R 28	4493,24	22249,4	0	
4712,33	21215,0	0		4489,26	22269,2	0	
4704,05	21252,4	0		4485,02	22290,2	1	
4690,73	21312,7	00		4476,77	22331,3	1	
4687,45	21327,6	0		4476,47	22332,8	1	
4683,28	21346,6	0	(6, 2) R 27	4471,62	22356,0	1	(6, 2) R 18
4672,08	21397,8	1		4462,81	22401,1	0	
4665,65	21427,3	1		4459,91	22415,7	1	
4662,33	21442,5	0		4455,89	22435,9	1	
4656,56	21469,1	1		4454,37	22443,6	1	(6, 2) R 17
4653,20	21484,6	1	John.	4452,78	22451,6	0	
4661,65	21491,8	00		4444,12	22495,3	0	(6, 2) P 15
4639,97	21545,9	00		4430,27	22565,7	0	
4635,67	21565,8	1	John.	4426,51	22584,8	0	
4632,16	21582,2	2	John.	4422,58	22604,6	0	
4628,00	21601,6	00	(6, 2) R 25	4395,34	22745,0	1	
4626,67	21607,8	1	John.	4394,96	22747,0	00	
4617,14	21652,4	1		4390,54	22769,4	1	
4614,14	21666,5	0		4389,77	22773,9	0	
4610,77	21682,3	00		4374,71	22852,3	00	(7, 2) P 15
4609,95	21686,2	1		4371,63	22868,4	00	
4609,67	21687,5	0		4368,12	22886,7	00	
4605,14	21708,8	00		4359,19	22933,6	1	(7, 2) P 14
4603,16	21718,2	1		4349,54	22984,5	0	
4602,14	21723,0	1		4344,65	23010,4	0	(7, 2) P 13
4596,50	21749,6	1		4342,52	23021,7	2	
4589,65	21782,1	0		4341,06	23029,4	1	

λ	ν_{vac}	I_e	Bemerkungen	λ	ν_{vac}	I_e	Bemerkungen
4324,78	23116,1	1	John.	4124,05	24241,2	1	
4323,84	23121,1	1		4114,78	24295,8	2	
4317,19	23156,7	0		4106,94	24342,2	1	
4310,94	23190,3	0		4102,88	24366,3	1	
4307,69	23207,8	1	John.	4100,99	24377,5	0	
4307,23	23210,3	1	(7, 2) P 10	4099,50	24386,4	0	
4302,87	23233,8	00	(7, 2) R 11	4090,34	24441,0	0	
4293,51	23284,4	0		4090,04	24442,8	0	
4292,93	23287,4	00	(7, 2) R 10	4084,50	24475,9	00	
4287,43	23317,5	1	(7, 2) P 8	4084,22	24477,6	0	
4280,85	23353,3	0		4082,63	24487,1	0	
4279,03	23363,2	1	(7, 2) P 7	4057,83	24636,8	1	
4258,94	23473,4	1		4046,34	24706,7	1	
4243,06	23561,3	1		4041,69	24735,7	1	
4232,31	23621,1	2		3996,78	25013,1	0	
4232,10	23622,3	0		3986,73	25076,2	1	
4230,33	23632,2	0		3976,01	25143,8	0	
4226,25	23655,0	0		3959,05	25251,5	0	
4221,75	23680,2	0		3937,14	25392,0	0	
4209,90	23746,9	0		3923,91	25477,6	0	
4197,39	23817,6	1		3906,20	25593,1	0	
4195,39	23829,0	1		3749,95	26659,5	0	
4189,40	23863,1	0		3704,09	26989,5	00	
4187,51	23873,8	0		3678,31	27178,7	0	
4185,78	23883,7	1		3668,66	27250,2	0	
4182,93	23900,0	1		3658,71	27324,3	0	
4165,71	23998,8	1		3647,87	27405,5	0	
4137,53	24162,2	0		3621,54	27604,7	0	
4137,07	24164,9	0		3620,85	27610,0	1	
4136,42	24168,7	3		3597,20	27791,5	0	
4135,07	24176,6	1		3586,51	27874,3	0	
4131,86	24195,4	0		3570,06	28002,8	0	

hieraus folgt $B_e'' = 4{,}896$ und $\alpha'' = 0{,}130$, und weiter bekommt man auf Grund der Formeln

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} = \frac{27{,}66}{I_e} \cdot 10^{-40},$$

wobei $I_e = \mu r_e^2$, für das Trägheitsmoment des NaH-Moleküls im Normalzustand $I_e'' = 5{,}65 \cdot 10^{-40}$ g cm^2 und den Kernabstand $r_e'' = 1{,}88 \cdot 10^{-8}$ cm. In ähnlicher Weise ergibt sich, wenn man nur von der oben erwähnten Anomalie absieht, für den angeregten Zustand $I_e' = 14{,}66 \cdot 10^{-40}$ g cm^2 und $r_e' = 3{,}03 \cdot 10^{-8}$ cm. Die D_v-Werte stellen sich für jeden Zustand innerhalb der Meßgenauigkeit als unabhängig von v heraus, während die Konstanten F_v stetig mit der Schwingungszahl zunehmen. Man sieht in Tabelle 6 und 7 eine gute Übereinstimmung der beobachteten Termdifferenzen mit den berechneten.

Nach der Formel (1) lassen sich die Rotationsenergien berechnen und weiter die Nullinien der einzelnen Banden, d. h. P (0) oder die Linien, die

man bei einem Übergang erhalten würde, wobei für Anfangs- und Endzustand $K = 0$ (vgl. Tabelle 5).

Im Jahre 1927 ist ein Bandenspektrum des Natriumhydrids von Johnson[1]) mitgeteilt worden, zu dessen Herstellung ein Natriumbogen in Wasserstoffatmosphäre von 3 bis 4 cm Druck benutzt wurde. Die von ihm der Analyse unterworfenen Linien erschienen auch in dem von uns gefundenen Spektrum, und in bezug auf Intensität stimmt seine Angabe mit der von uns überein. Die meisten von diesen Linien gehören aber dem vorliegenden Bandensystem $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ an, welches sich mit dem von Johnson angedeuteten System nicht in Zusammenhang bringen läßt. Nach seinen Angaben hat er auch eine Anzahl unklassifizierter Linien gefunden, die leider nicht veröffentlicht worden sind. Sie würden aber vermutlich mit den von uns beobachteten Linien zusammenfallen. Wenn dem so ist, erscheint es merkwürdig, daß er eine kleine Anzahl ausgewählter Linien zu klassifizieren versuchte, die unter dem enormen Linienreichtum kein merkliches Kennzeichen besitzen. Da es aber in unserem Spektrum auch noch Linien gibt, die nicht eingeordnet sind, und da mit solchen Linien ein Teil der von Johnson mitgeteilten Linien zusammenfällt, so ist es nicht ausgeschlossen, daß seiner Angabe auch eine Realität zuzusprechen ist. In Tabelle 9 sind die nicht eingeordneten Linien zusammengestellt.

Port Arthur (Süd-Mandschurei), Physikal. Lab. d. Techn. Hochschule.

[1]) E. H. Johnson, Phys. Rev. **29**, 85, 1927.

Verwendung des Spitzenzählers bei Messungen äußerer lichtelektrischer Wirkung[1]).

Von **H. Bauer** in Kiel.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1931.)

Die an Metallen bzw. an Isolatoren im Hochvakuum durch spektral zerlegtes Licht ausgelösten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und in einen Spitzenzähler geschossen. Es wird durch Abzählen der einzelnen in den Zähler geworfenen Elektronen festgestellt, welche Spektrallinie der Quarzquecksilberlampe gerade noch wirksam ist und welche nicht mehr. Auf diese Weise wurde die Lage der langwelligen Grenze eingegrenzt für die im Hochvakuum aufgedampften Metalle: Gold, Silber, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, Aluminium und für die Isolatoren: Hartgummi, Bernstein, Schwefel und Paraffin. (Zusammenfassung der Resultate in den Tabellen 2 bis 4). Ein Hauptvorteil der hier benutzten Methode liegt in der Möglichkeit der Untersuchung von Isolatoren, für die einwandfreie Messungen äußerer lichtelektrischer Wirkung im Hochvakuum und im spektral zerlegten Licht noch nicht vorlagen.

§ 1. Die bisherige Art der Verwendung des Spitzenzählers für solche Untersuchungen.

Schon im Jahre 1913 wurde der Spitzenzähler für lichtelektrische Untersuchungen herangezogen, jedoch in der Weise, daß man entweder die Spitze belichtete oder das Innere des Zählergehäuses, wobei dann die Spitze bzw. das Innere des Gehäuses aus dem zu untersuchenden Metall bestand[2]). Gegenüber der Benutzung der Methode des Schwebekondensators als einer Methode, die auch den Einzelprozeß zu beobachten gestattet, war hierdurch schon ein Fortschritt erzielt. Denn einerseits wurde das einfallende Lichtbündel besser ausgenutzt, andererseits war eine laufende Aufzeichnung möglich. Was die Anwendbarkeit für Isolatoren betrifft, war der Spitzenzähler allerdings dem

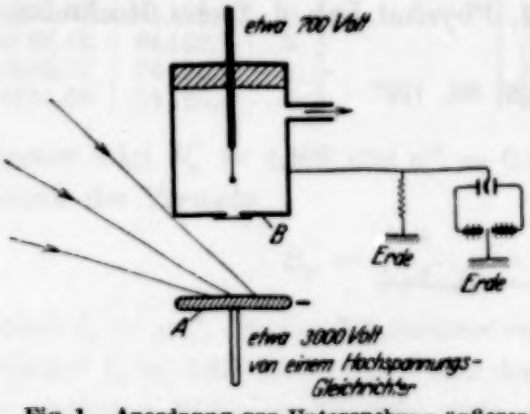


Fig. 1. Anordnung zur Untersuchung äußerer lichtelektrischer Wirkung.

[1]) Tübinger Dissertation. Über die hier verwandte Meßmethode wurde vom Verfasser erstmalig berichtet auf der Tagung des Gauvereins Württemberg der D. Phys. Ges. in Heidelberg am 12. und 13. Juli 1930 in dem Vortrag: „Anwendung des Geigerschen Spitzenzählers auf lichtelektrische Untersuchungen".

[2]) P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 705, 1913; ferner: W. Gerlach u. E. Meyer, ebenda **15**, 1037, 1913.

Schwebekondensator gegenüber bis jetzt im Nachteil. Mit dem Schwebekondensator gemeinsam hatte der so verwandte Spitzenzähler jedoch den Nachteil, daß man nicht im Vakuum untersuchen konnte. Dieser wesentliche Mangel bei der eben beschriebenen Art der Verwendung des Spitzenzählers wird nun behoben, wenn man den Zähler in einer Weise benutzt, die ich an Hand einer schematischen Fig. 1 erläutern möchte.

§ 2. Schematische Darstellung der neuen Art der Verwendung des Spitzenzählers für solche Untersuchungen.

Man stellt eine Platte (*A*) aus der zu untersuchenden Substanz im Hochvakuum der Stirnwand (*B*) eines Spitzenzählers parallel gegenüber. In der Mitte der Stirnwand befindet sich eine kreisrunde Öffnung von etwa 1 mm² Größe, die mit einer Celluloidfolie der ungefähren Dicke von 1000 bis 1400 Å verschlossen ist. Diese Folie hat die Aufgabe, das unter dem Druck von einigen Zentimetern Quecksilber stehende Zählervolumen von dem angrenzenden Vakuum zu trennen. Die zu untersuchende Metallplatte (*A*) — oder im Falle der Untersuchung von Isolatoren die Grundplatte aus Metall — wird auf einige tausend Volt negativ gegen die Stirnwand (*B*) des Zählers aufgeladen, indem man die Platte mit dem negativen Pol eines Kondensators verbindet, der von einem Hochspannungsgleichrichter geladen wird.

Fällt nun Licht, welches genügend kurzwellig ist, durch ein Quarzfenster auf die zu untersuchende Platte (*A*), so werden die ausgelösten Photoelektronen durch das nahezu homogene Feld zwischen der zu untersuchenden Platte und der Zählerstirnwand auf letztere zu beschleunigt und ein der Öffnung des Zählers entsprechender Teil der Elektronen kann auf Grund der erlangten Geschwindigkeit von einigen tausend Volt durch die Zählerfolie hindurchtreten und überdies im Zähler noch genügend Ionenpaare erzeugen, um den Zähler zum Ansprechen zu bringen. H. Kallmann[1]) und J. Hornbostel[2]) verwandten den Spitzenzähler in derselben Weise für die Bestimmung der Zahl und Geschwindigkeit von langsamen Elektronen, die aus dünnsten Schichten durch Röntgenstrahlen oder Elektronenstoß ausgelöst wurden.

§ 3. Die Aufgaben, die mit der neuen Methode in Angriff genommen wurden. Vorzüge der Methode.

Mit dieser empfindlichen Meßanordnung — Näheres über die Empfindlichkeit siehe in § 6 — wurde einmal die Lage der langwelligen

[1]) H. Kallmann, Phys. ZS. **30**, 526, 1929.
[2]) J. Hornbostel, Ann. d. Phys. (5) **5**, 991, 1930.

Grenze[1]) von einigen im Hochvakuum aufgedampften chemisch reinen Metallen festgestellt; überdies wurden bei verschiedenen Isolatoren die oberhalb 2000 Å liegenden Quecksilberlinien auf ihre Wirksamkeit oder Unwirksamkeit hin untersucht. [Der zur Verfügung stehende einfach zerlegende Ultra-Violett-Monochromator von der Firma Fuess (Berlin) reichte nur herab bis zu 2000 Å.] Die im Hochvakuum aufgedampften Metalle sollten untersucht werden, um zu sehen, ob sich nicht für die einzelnen Metalle reproduzierbare Werte für die Lage ihrer langwelligen Grenze ergeben. Letzteres interessiert, da die von verschiedenen Autoren angegebenen Werte für die langwellige Grenze ein und desselben Metalls sehr stark voneinander abweichen. Und die Isolatoren sollten untersucht werden, weil die neue Methode in bezug auf die Untersuchung der Isolatoren allen anderen Untersuchungsmethoden überlegen ist. In welcher Hinsicht dies bei Messungen mit dem Schwebekondensator der Fall ist, wurde schon in § 1 ausgeführt. Den elektrometrischen Methoden, die im allgemeinen mit Aufladungsmessungen arbeiten, ist die neue Methode vorzuziehen, weil bei ersteren die Aufladung des Isolators sehr störend wirkt und eine einwandfreie Messung unmöglich macht.

Daß diese Aufladung des Isolators bei unserer Methode nicht so leicht störend wirkt, liegt daran, daß wir die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode größenordnungsmäßig größer machen können, als dies bei elektrometrischen Messungen möglich ist, so daß die durch die Aufladung des Isolators bewirkte Schwächung des Beschleunigungsfeldes nicht entfernt so schnell ins Gewicht fällt wie bei den elektrometrischen Messungen. Überdies braucht man bei der hier verwandten Methode zur Feststellung der Wirksamkeit einer Linie eine weit geringere Zahl von Elektronenaustritten als bei elektrometrischen Aufladungsmessungen, ist also auch dadurch hinsichtlich der störenden Aufladung im Vorteil.

§ 4. Über die Art der Behandlung der in Angriff genommenen Aufgaben.

Eine Aussage über die Lage der langwelligen Grenze wird hier in der Weise gewonnen, daß man unter den in der Quarzquecksilberlampe zur Verfügung stehenden Spektrallinien die erste Linie sucht, die lichtelektrisch nicht mehr wirksam ist, und die letzte Linie, die noch wirksam ist, wobei das Heraustreten der Linie aus dem Streulichtuntergrund bzw. aus dem

[1]) Unter der „langwelligen Grenze" eines Stoffes versteht man diejenige Wellenlänge, bei der das Licht nach längeren Wellen zu aufhört, äußere lichtelektrische Wirkung zu zeigen.

kontinuierlichen Untergrund als hinreichendes Kriterium für die Wirksamkeit derselben gilt[1]). Dann liegt die langwellige Grenze zwischen dieser ersten lichtelektrisch nicht mehr wirksamen Linie und der letzten noch wirksamen Linie. Wir betonen, daß auf diese Weise die Lage der langwelligen Grenze nur eingegabelt werden kann; aber lieber eine weniger weitgehende, sichere Aussage, als eine weitergehende unsichere Aussage[2]).

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß man, wenn es sich um die Angabe von Grenzen für die Lage der langwelligen Grenze handelt, auch bei Benutzung nur einfach zerlegten Lichtes sichere Aussagen machen kann. Diese Feststellung geschieht, weil in der vorliegenden Arbeit nur ein einfacher Monochromator verwandt werden konnte.

§ 5. *Beschreibung der Apparatur.*

Die Untersuchungskammer. Fig. 2 gibt ein Bild der benutzten zylindrischen Untersuchungskammer. (Schnitt senkrecht zur Achse des Zylinders.)

Das ultraviolette Licht fällt durch das bei den Messungen vertikal stehende Quarzfenster (A) auf die zu untersuchende Platte (B) (Metall oder Isolator). Durch das Glasfenster (C) beobachtet man, ob das aus dem Monochromator kommende Lichtbündel durch die zwischen Monochromator und Untersuchungskammer eingeschaltete Quarzlinse (Brennweite ungefähr 20 cm; freie Öffnung = 7 cm) in gewünschter Weise auf die Platte (B) konzentriert wird (Justierung mit $\lambda = 4360$ Å). Soll an im Hochvakuum aufgedampften Schichten untersucht werden, so wird die durch Verwendung von biegsamem Tombakschlauch beweglich gehaltene Untersuchungskammer für die Verdampfung so gedreht, daß das mit dem zu verdampfenden Metall beschickte Wolframboot (W) eine wagerechte Lage einnimmt. Durch einen exzentrisch angebrachten Metallkonusschliff — siehe K_1 in Fig. 3 — kann die zu untersuchende Platte nacheinander dem Wolframboot (W) und dem Spitzenzähler (Z) gegenübergestellt werden. Vor dem Aufdampfen wird der innere Metallzylinder (D)

[1]) Hebt sich die betreffende Linie aus dem Streulichtuntergrund bzw. aus dem kontinuierlichen Untergrund nicht heraus, so kann man keinen positiven Schluß ziehen, höchstens den, daß die Linie, wenn überhaupt, so nur noch relativ schwach wirksam ist.

[2]) Das weniger Weitgehende der sicheren Aussage fällt nicht so schwer ins Gewicht, da nach B. Gudden, „Lichtelektrische Erscheinungen", Berlin, Julius Springer, 1928, S. 38 folgendes gilt: „Es bleibt sicher, daß ein Schnitt der spektralen Verteilung unter endlicher Tangente mit der Wellenlängenachse (wie er meist gezeichnet wird) nicht in Frage kommt und daher die Angaben von λ_0 (der langwelligen Grenze) in Ångströmeinheiten eine unbegründete Genauigkeit vortäuschen."

vermittels eines Metallkonusschliffes (siehe K_2 in Fig. 3) so vorgedreht, daß sowohl die beiden Fenster als auch das Zählerhäutchen vor dem Be-

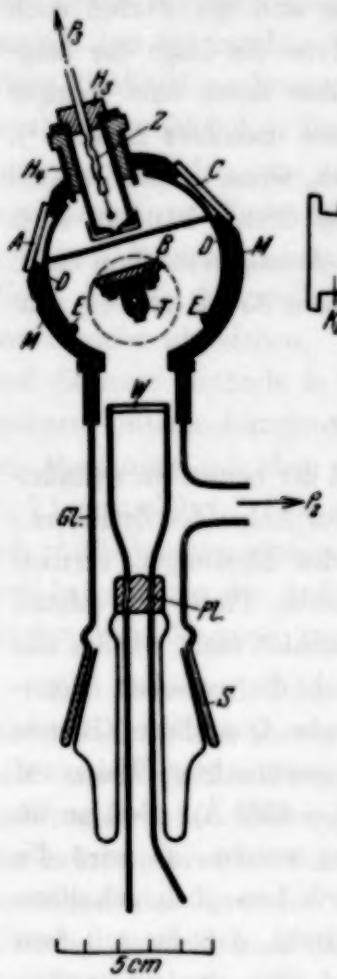


Fig. 2.

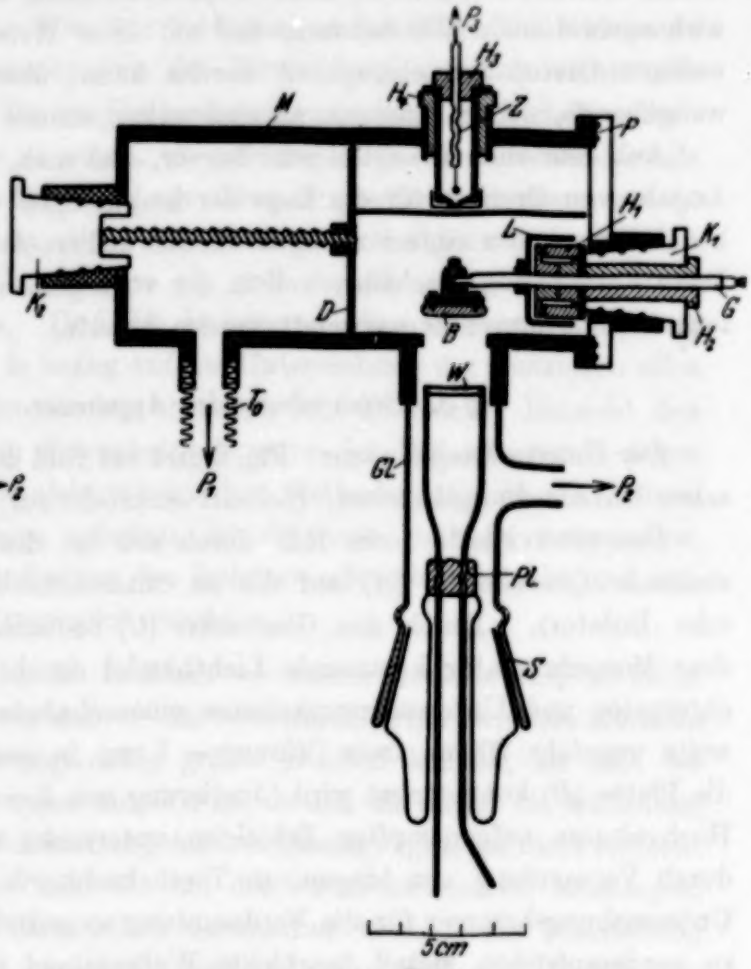


Fig. 3.

Fig. 2. Schnitt senkrecht zur Achse der zylindrischen Untersuchungskammer.
A Quarzfenster; *B* die zu untersuchende Platte; *C* Glasfenster zum Justieren; *D* der innere verschiebbare Metallzylinder; *E* Metallknöpfe zur Führung des verschiebbaren Zylinders; *Gl* Glas; H_3 und H_4 Hartgummi; *M* massiver Messingzylinder; P_2 zur Quarzdiffusionspumpe; P_3 zur Pumpe fürs Zählervakuum; *Pl* Platineinschmelzung: *S* Glasschliff; *T* drehbarer Metalltisch; *W* Wolframwanne; *Z* Spitzenzähler.

Fig. 3. Achsenschnitt durch die zylindrische Untersuchungskammer und den Verdampfungsansatz.
B die zu untersuchende Platte; *D* der verschiebbare innere Metallzylinder; *G* Zuführung der Beschleunigungsspannung; *Gl* Glas; H_1 Kombination von Hartgummistücken zum Schutz des Isolators gegen vollständige Bedampfung mit Metall; H_2, H_3, H_4 Hartgummi; K_1, K_2 Metallkonusschliffe mit je drei Fettschutzrillen; *L* Metallkappe zum Schutz von H_1 gegen Bedampfung; *M* massiver Messingzylinder; *P* Messingplanschliff mit zwei Fettschutzrillen; P_1 und P_2 zur Quarzdiffusionspumpe; P_3 zur Pumpe fürs Zählervakuum; *Pl* Platineinschmelzung; *S* Glasschliff; *To* Tombakschlauch; *Z* Spitzenzähler.

dampftwerden geschützt sind. Die Fig. 3 und 4 sollen das Bild der Untersuchungskammer vervollständigen.

Fig. 4 stellt einen Grundriß des verschiebbaren inneren Metallzylinders dar. Die schwarz ausgezogenen Zylindermantelteile (λ) und (Y) schützen das Quarzfenster bzw. das Glasfenster. Die schwarz ausgezogene Platte (V) schützt das Häutchen des Zählers. (N) ist eine Schraubenmutter.

Lichtquelle und Monochromator. Als solche wurde eine Quarzquecksilberlampe für 220 Volt Gleichstrom von Heraeus (Hanau) benutzt; das Leuchtrohr befand sich direkt vor dem Eintrittsspalt des Monochromators. Für die Untersuchung der aufgedampften Metalle wurde die Lampe sehr wenig belastet; sie brannte hier durchweg stabil mit ungefähr 1,9 Amp. und 35 Volt, da die Intensität leicht ausreichte und überdies der für die „Herausschälung" der Linien störende kontinuierliche Untergrund fehlte.

Fig. 4. Grundriß des verschiebbaren inneren Metallzylinders.

Bei der Untersuchung der Isolatoren war jedoch bei so geringer Belastung der Lampe die beobachtete Teilchenzahl zu gering. Die Lampe brannte hier im allgemeinen stabil mit ungefähr 2,7 Amp. und 85 Volt.

Für die Zerlegung des Lichtes wurde ein einfach zerlegender Monochromator von Fuess (Berlin) verwandt mit Wellenlängentrommel für den Bereich von 2000 bis 5000 Å. Als Dispersionssystem kommt bei diesem Instrument ein Quarzdoppelprisma nach Straubel mit einer konstanten Ablenkung von 90° zur Anwendung. Die beiden Objektive sind plankonvexe Quarzlinsen.

Der Spitzenzähler. Der benutzte Spitzenzähler (siehe Fig. 2 und 3) hatte einen Innendurchmesser von 1 cm. Das Platinkügelchen war ungefähr 3 mm von der Stirnwand des Zählers entfernt. Die in der Stirnwand des Zählers befindliche Öffnung von 1 mm Durchmesser war im allgemeinen durch eine 1000 bis 1400 Å dicke Celluloidfolie (entsprechend einer Interferenzfarbe zwischen klarem Gelb und Braungelb) gegen das Hochvakuum des Versuchsraumes abgeschlossen. Bei dem im allgemeinen benutzten Zählerdruck von 7 cm Hg lag die Einsatzspannung bei negativer Spitze bei etwa 600 Volt, die Arbeitsspannung etwa 40 bis 60 Volt höher. Zur Feststellung günstiger Zählbedingungen wurde die Zahl der registrierten Elektronen als Funktion der beschleunigenden Spannung untersucht bei

konstanter Zählerspannung. Bei den benutzten Folien einer Dicke zwischen 1000 und 1400 Å setzen die Ausschläge bei etwa 2,5 kV mit merklicher Intensität ein. Von dem dann folgenden raschen Anstieg, dem schließlich sehr langsamen Anstieg mit anschließender Sättigung soll uns Tabelle 1 ein Bild geben.

Tabelle 1[1]).

Abhängigkeit der Zahl der registrierten Elektronen von der Beschleunigungsspannung

Dicke des Celluloidhäutchens ungefähr 1400 Å.

Elektronengeschwindigkeit in Volt .	2500	3150	3800	4400	5050	6300	7600
Registrierte Teilchenzahl pro Minute bei negativer Spitze	3	31	65	103	117	115	120

Für die Wahl der Beschleunigungsspannung bei den eigentlichen Versuchen war maßgebend, daß eine gleich zu besprechende Störerscheinung nicht mehr auftrat. Dieser auch von anderer Seite[2]) beobachtete Effekt besteht darin, daß, wenn bei Abwesenheit jeglichen Lichtes die elektrische Feldstärke an der der Zähleröffnung parallel gegenüberstehenden Metallplatte einen gewissen Betrag überschreitet (etwa 4- bis 10000 Volt pro Zentimeter je nach Art und Oberflächenbeschaffenheit der zu untersuchenden Platte), aus der dem Metall anhaftenden Oberflächenhaut Elektronen oder Ionen losgerissen werden, die den Zähler zum Ansprechen bringen. Die Häufigkeit dieses Ansprechens des Zählers nimmt dann mit steigender Beschleunigungsfeldstärke rasch zu. Zur Beseitigung dieser Störerscheinung konnte hier nicht in der Weise vorgegangen werden, daß die zu untersuchende Platte geeignet behandelt, etwa poliert wurde, da ja an aufgedampften Schichten beobachtet werden soll. Ein Weg ist jedoch der: man wählt die Beschleunigungsspannung so klein, daß die Feldstärke nicht ausreicht, um Störteilchen loszureißen. Damit die betreffende Beschleunigungsspannung dennoch ausreicht, um die Photoelektronen durch das Häutchen treiben zu können, wählt man das Häutchen entsprechend dünn. So wurde bei der Untersuchung der Metalle mit einer Beschleunigungsspannung von ungefähr 3000 Volt gearbeitet, entsprechend einer Feldstärke von ungefähr 2500 Volt pro Zentimeter. Das Häutchen war braungelb, entsprechend einer Dicke von ungefähr 1400 Å. Die Störerscheinung war dann nicht mehr bemerkbar. — Anfangs wurde das Ansprechen des Spitzen-

[1]) Vgl. O. Klemperer, Ann. d. Phys. (5) **3**, 861, 1929; ferner: J. Hornbostel, l. c., S. 995.

[2]) J. Hornbostel, l. c., S. 992f.

zählers mit Hilfe eines Kolhörsterschen Fadenelektrometers beobachtet. Später wurde mit Hilfe eines Verstärkers, eines Relais' und eines Postzählers registriert.

Pumpen und Manometer. Als Hochvakuumpumpe diente eine Quarzdiffusionspumpe; zur Messung des Druckes im Hochvakuum wurde ein Mac Leodsches Manometer verwandt. Zwischen Diffusionspumpe und Untersuchungskammer befand sich eine Ausfriertasche, welche stets mit Ätherkohlensäureschnee beschickt wurde.

Meßergebnisse:

§ 6. Prüfung der Meßempfindlichkeit.

Um die Empfindlichkeit der Anordnung durch eine Vergleichsmessung mit einem Elektrometer abzuschätzen, wurde die emittierende Platte (*B* in Fig. 2 und 3) mit einem Paschenschen Quadrantelektrometer verbunden, das eine Empfindlichkeit von ungefähr $2 \cdot 10^3$ Skt. pro Volt bei etwa 1 m Skalenabstand besaß. Es zeigte sich, daß man mit dem benutzten Zähler, der eine Öffnung von 1 mm^2 Größe hatte und mit einer Celluloidfolie von ungefähr 1400 Å Dicke (entsprechend einer braungelben Interferenzfarbe) verschlossen war, in der Empfindlichkeit gut um eine Zehnerpotenz weiterkam. Während ich hinsichtlich der Gesamtphotoemission mit dem Elektrometer bis ungefähr $2 \cdot 10^{-15}$ Amp. kam, reichte der benutzte Spitzenzähler bei dieser Vergleichsmessung bis zu ungefähr 10^{-16} Amp. Gesamtphotoemission. Selbstverständlich wird unter anderen Versuchsbedingungen eine andere Meßempfindlichkeit der Anordnung resultieren. Es erscheint sehr wohl möglich, die Empfindlichkeit um eine Zehnerpotenz zu steigern, allein durch Vergrößerung der Zähleröffnung.

§ 7. Untersuchung an im Hochvakuum aufgedampften chemisch reinen Metallen.

Von den untersuchten Metallen: Gold, Silber, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, Aluminium wurden die chemisch reinsten Proben verwandt, die bei Kahlbaum erhältlich; Gold wurde als ff. Gold von der Scheideanstalt Hafner in Pforzheim bezogen. Jedes Metall wurde mehrfach untersucht, um zu sehen, ob sich die Resultate im wesentlichen reproduzieren lassen. Dies erwies sich als zutreffend.

Es ist allgemein bekannt, daß bei leicht oxydierbaren Metallen die Lage der langwelligen Grenze stark abhängt von der Beschaffenheit der

Oberfläche. Ein typisches Beispiel bilden die beiden Aluminiumkurven: Fig. 5 und 6. Die „Aluminium I-Kurve" (Fig. 5) wurde an einer im Hochvakuum aufgedampften Schicht gewonnen; die Kurve „Aluminium II" (Fig. 6) an derselben Schicht, mit dem einzigen Unterschied, daß sie inzwischen drei Stunden unter Atmosphärendruck gestanden hatte. Im übrigen sind die beiden Kurven unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen. Während bei „Aluminium I" die langwellige Grenze zwischen

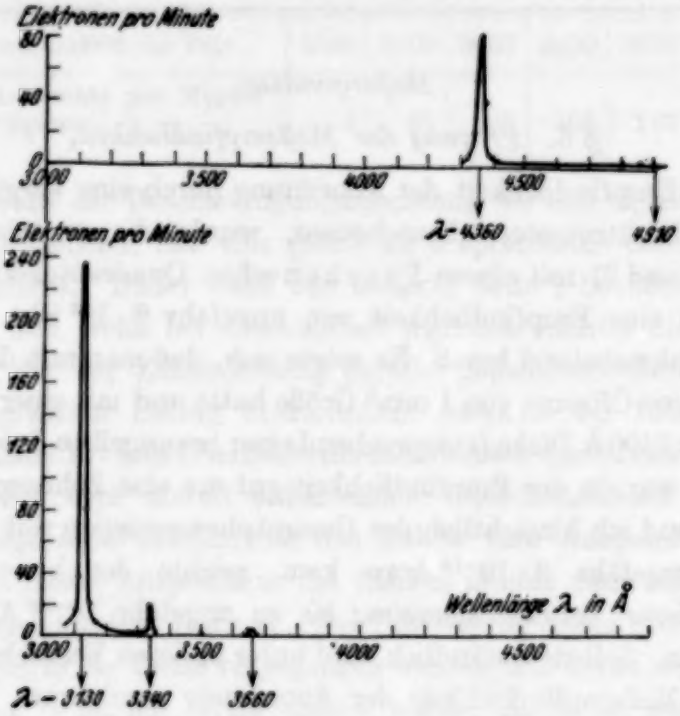


Fig. 5 und 6. Äußere lichtelektrische Wirkung an „*Aluminium I*" (obere Kurve) und „*Aluminium II*" (untere Kurve).

$\lambda = 4360$ und 4910 Å liegt, liegt sie bei „Aluminium II" zwischen $\lambda = 3660$ und 4045 Å, aber dicht bei $\lambda = 3660$. Also eine Verschiebung der langwelligen Grenze von über 700 Å.

Die Fig. 7, 8, 9, 10, 11, 12 beziehen sich auf Gold bzw. Silber, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei. Tabelle 2 faßt die erhaltenen Resultate zusammen und vergleicht sie mit den Resultaten anderer Autoren. Die in der Tabelle vorkommenden Zeichen A, B, C beziehen sich auf die von dem betreffenden Autor verwandte Methode zur Feststellung der langwelligen Grenze; die Zeichen a, b, c, d, e, f, auf die Oberflächenbedingungen. Die genaue Bedeutung dieser Zeichen findet sich am Fuß der Tabelle.

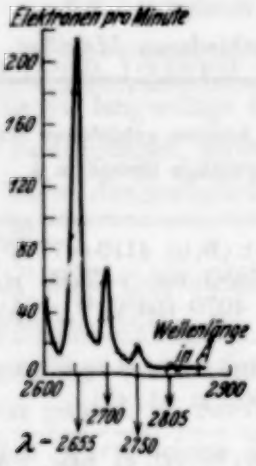


Fig. 7.
Äußere lichtelektrische Wirkung an *Gold*.

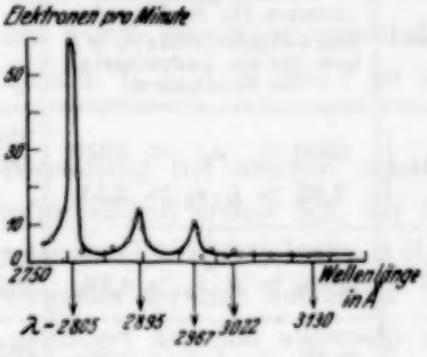


Fig. 8.
Äußere lichtelektrische Wirkung an *Silber*.

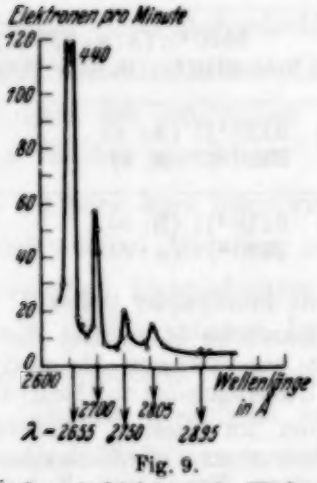


Fig. 9.
Äußere lichtelektrische Wirkung an *Kupfer*.

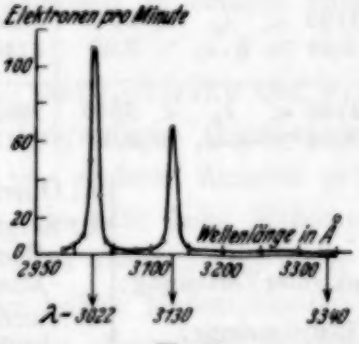


Fig. 10.
Äußere lichtelektrische Wirkung an *Zink*.

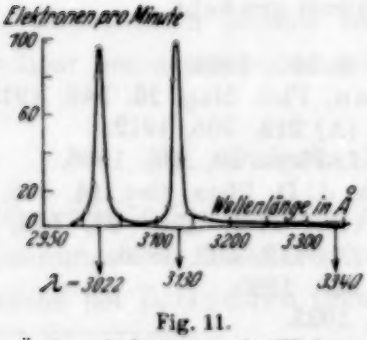


Fig. 11.
Äußere lichtelektrische Wirkung an *Cadmium*.

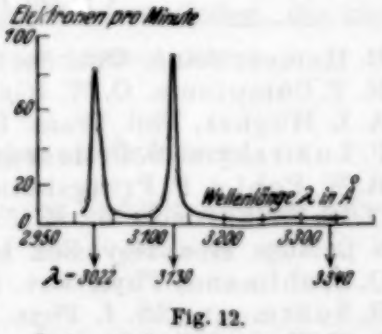


Fig. 12.
Äußere lichtelektrische Wirkung an *Blei*.

Tabelle 2.

Äußere lichtelektrische Wirkung an verschiedenen Metallen.

Metall	Die hier gefundenen Grenzen für die Lage der langwelligen Grenze λ_0 in Å bzw. für die Austrittsarbeit in Voltelektron	Die von anderen Autoren gefundenen Werte für die langwellige Grenze in Å
Al	$4360 < \lambda_0 < 4910$ $2{,}82 > h \cdot \nu_0 > 2{,}51$	3590[1]): (A; a) 4130[4]): (B; b) 4110 (4770)[6]): (B; b) 3600[2]): (B; b) 3650 bis > 7000[5]): (A; d) 3460[7]): (C; b) 4070 (5460)[11]): (A; f)
Au	$2750 < \lambda_0 < 2805$ $4{,}48_4 > h \cdot \nu_0 > 4{,}39_6$	2600 bis 2730 (3020)[9]): (C; c) bzw. (A; c) 2625[7]): (C; b) 2850[10]): (A; e)
Ag	$2967 < \lambda_0 < 3022$ $4{,}15_5 > h \cdot \nu_0 > 4{,}08_3$	2620 bis 2890 (3130)[9]): (C; c) bzw. (A; c) 3250[8]) 3390[1]): (A; a) 3150[10]): (A; e) 3210[7]): (C; b) 3360[4]): (B; b)
Cu	$2803 < \lambda_0 < 2894$ $4{,}4 > h \cdot \nu_0 > 4{,}26$	2665[1]): (A; a) 2750[10]): (A; e) 3090[2]): (B; b) 3030[4]): (B; b) 3090 (3000)[6]): (B; b)
Zn	$3130 < \lambda_0 < 3340$ $3{,}94 > h \cdot \nu_0 > 3{,}69$	3020[3]): (B) 3420[1]): (A; a) 3607[7]): (C; b) 3570 (3760)[6]): (B; b) 4010[4]): (B; b) 3570[2]): (B; b)
Cd	$3130 < \lambda_0 < 3340$ $3{,}94 > h \cdot \nu_0 > 3{,}69$	3050[5]): (A; d) 3130[1]): (A; a) 3140[3]): (B) 3300[4]): (B; b)
Pb	$3130 < \lambda_0 < 3340$ $3{,}94 > h \cdot \nu_0 > 3{,}69$	2980[1]): (A; a) 3110[4]): (B; b) 3115[3]): (B) 3550[5]): (A; d)

A: Aus spektraler Verteilung;

B: Aus Höchstenergie;

C: Aus Wirksamkeit schwarzer Strahlung;

a: Oberflächlich mit Sandpapier poliert;

b: Sorgfältige mechanische Reinigung der Oberfläche in Luft von 760 mm Hg und sofort anschließende Untersuchung im Hochvakuum;

c: Durch Ausglühen im besten Hochvakuum entgast und von einer Oberflächenhaut befreit (verschiedene Grade des Entgasungszustandes);

d: Destillation im Vakuum;

e: Schichten durch Kathodenzerstäubung;

f: Im Hochvakuum geschabt.

[1]) R. Hamer, Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 251, 1924.
[2]) K. T. Compton u. O. W. Richardson, Phil. Mag. **26**, 549, 1913.
[3]) A. L. Hughes, Phil. Trans. London (A) **212**, 205, 1912.
[4]) P. Lukirsky u. S. Prilezaew, ZS. f. Phys. **49**, 236, 1928.
[5]) R. W. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 546, 1912.
[6]) O. W. Richardson u. K. T. Compton, Phil. Mag. **24**, 575, 1912.
[7]) S. C. Roy, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 599, 1926.
[8]) O. Stuhlmann, Phys. Rev. (2) **15**, 549, 1920.
[9]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925.
[10]) S. Werner, Dissertation Upsala 1914.
[11]) H. Gerding, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 1, 1930.

§ 8. Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren.

Bei einem Vergleich der von den verschiedenen Autoren gefundenen Werte für die langwellige Grenze ein und desselben Metalls ist zu beachten, daß die Bedingungen, unter denen untersucht wurde, erkennbar verschieden waren (siehe diesbezüglich die Anmerkungen a, b, c, d, e, und f zu der Tabelle 2).

Man wird sich zunächst von der Vorstellung frei machen müssen, daß derjenige Autor die größere Meßempfindlichkeit erzielt hat, der für die langwellige Grenze den größeren Wert fand. Die Richtigkeit des eben Gesagten geht z. B. hervor aus einem Vergleich der sich auf Silber beziehenden Werte (siehe Tabelle 2). So resultiert aus den allgemein anerkannten Messungen von Suhrmann trotz sehr hoher Meßempfindlichkeit und trotz bester Entgasung des Silbers eine Grenze, die wesentlich kurzwelliger liegt, als dies z. B. bei den Messungen von Roy und Hamer der Fall ist. Letztere untersuchen unter den in der Tabelle 2 angegebenen Oberflächenbedingungen. Aus dieser Gegenüberstellung wird man weiter entnehmen dürfen, daß sich bei „reineren" Oberflächenbedingungen die langwellige Grenze zumindest in einigen Fällen nach kürzeren Wellen verschiebt.

Es sei noch kurz hingewiesen auf die von Lukirsky und Prilezaew an verschiedenen Metallen gefundenen langwelligen Grenzen und ihren systematischen Abweichungen von den von anderen Autoren gefundenen Werten. Diese Autoren haben zwar eine sehr hohe Meßempfindlichkeit erzielt, bringen aber meines Erachtens nicht ausreichende Beweise dafür, daß das Streulicht in einem der hohen Meßempfindlichkeit entsprechenden Maße ausgeschaltet ist. Nicht eliminiertes Streulicht kann aber die gefundenen systematischen Abweichungen vortäuschen.

Nach diesen Bemerkungen wird es verständlich, wenn wir trotz der großen Meßempfindlichkeit der hier benutzten Untersuchungsmethode für die untersuchten Metalle langwellige Grenzen finden, die zum Teil kurzwelliger liegen als bei manchen der anderen Autoren.

§ 9. Bisherige Messungen an Isolatoren.

Eine vollständige Übersicht über die von anderen Autoren angestellten Untersuchungen an Isolatoren soll hier nicht gebracht werden, da sich eine solche bei B. Gudden findet[1]).

[1]) l. c.

Wie bereits erwähnt, besteht die Schwierigkeit der elektrometrischen Messung äußerer lichtelektrischer Wirkung an Isolatoren darin, daß die infolge der lichtelektrischen Wirkung auftretende positive Aufladung den weiteren Elektronenaustritt verhindert. Diese Schwierigkeit kann man durch Anwendung des Schwebekondensators vermeiden. Allerdings muß beim Schwebekondensator auf Untersuchung im Vakuum verzichtet werden. Außerdem ist im allgemeinen spektrale Zerlegung aus Intensitätsgründen nicht durchführbar. Mit Hilfe des Schwebekondensators hat Kelly[1]) für Schwefel, Schellack und Paraffin Grenzwellenlängen ermittelt. Er stellte fest, daß die langwellige Grenze von Schwefel zwischen $\lambda = 2400$ und 2200 Å liegt, daß sie für Schellack etwas kürzer ist als $\lambda = 2200$ Å und daß sie für Öl und Paraffin unterhalb $\lambda = 2150$ Å liegen muß.

§ 10. Eigene Messungen an Isolatoren.

Für die Auswahl der zu untersuchenden Isolatoren war uns folgender Gesichtspunkt maßgebend: Es ist bekannt, daß man bei Isolatoren, die als chemischen Bestandteil Metall enthalten (wie z. B. die Alkalihalogenide, Quarz, Glimmer, gewöhnliches Glas und andere Mineralien), mit einem Einfluß der photochemischen Zersetzung rechnen muß. Die photochemische Zersetzung läßt freie Metallatome entstehen, und es kann daher sehr wohl sein, daß die beobachtete lichtelektrische Wirksamkeit zu einem überwiegenden Teil dem freien Metall zuzuschreiben ist. Um diese Fehlerquelle von vornherein auszuschalten, sollten nur Stoffe untersucht werden, die in ihrer chemischen Zusammensetzung kein Metall enthalten. Von solchen Isolatoren wurden untersucht: *Hartgummi* (spezifischer Widerstand ungefähr 10^{18} Ohm · cm), *Bernstein* (spezifischer Widerstand ungefähr 10^{16} Ohm · cm), *Schwefel* (spezifischer Widerstand ungefähr 10^{17} Ohm · cm), *Paraffin* (spezifischer Widerstand ungefähr $3 \cdot 10^{18}$ Ohm · cm). Davon bieten die beiden letzten Stoffe den Vorteil, daß man sie im Hochvakuum aufdampfen kann.

Bei den Untersuchungen wurde im einzelnen folgendermaßen verfahren: Aus Hartgummi bzw. aus Bernstein wurde eine etwa 2 mm dicke Scheibe hergestellt und mit einer Achatschneide abgeschabt. Paraffin und Schwefelschichten wurden in der Weise hergestellt, daß man die eine Fläche einer ebenen Metallplatte durch Eintauchen in flüssigen Schwefel bzw. in flüssiges Paraffin mit einer Schicht überzog. Diese Platten wurden nacheinander auf das drehbare Metalltischchen (T) (siehe Fig. 2) auf-

[1]) M. J. Kelly, Phys. Rev. (2) **16**, 260, 1920.

geschraubt und in derselben Weise wie bei den Metallen untersucht. Die Quarzquecksilberlampe mußte bei den Isolatoruntersuchungen aus Intensitätsgründen *wesentlich stärker* belastet werden als bei den Metalluntersuchungen. Sie brannte, wie erwähnt, bei der Untersuchung der Isolatoren stabil mit ungefähr 2,7 Amp. und 85 Volt, während bei der Untersuchung der Metalle mit ungefähr 1,9 Amp. und 35 Volt gearbeitet wurde.

In Anbetracht der sehr geringen lichtelektrischen Ausbeute an Isolatoren möge hier besonders hervorgehoben werden, daß bei der getroffenen Anordnung Elektronen, die an anderen Stellen als an der Isolatorfläche durch gestreutes Licht ausgelöst werden, nicht in den Zähler gelangen können.

Es wurde regelmäßig kontrolliert, wie häufig der Spitzenzähler ansprach, wenn man bei Abwesenheit der Beschleunigungsspannung mit den jeweiligen Linien einstrahlte. Dieses Ansprechen des Zählers hatte seinen Grund darin, daß durch Reflexion an der Isolatoroberfläche ultraviolettes Licht durch die Zähleröffnung hindurch auf die negativ geladene Zählerspitze (aus Platin) gelangt und dort hin und wieder Elektronen auslöst, die den Zähler zum Ansprechen bringen. In der Tat machte sich dieser Effekt bei der Untersuchung der Isolatoren bemerkbar, allerdings erst bei Wellenlängen unterhalb 2600 Å. Bei der Untersuchung der Metalle wurde dieser Effekt nicht beobachtet, einmal wohl infolge der wesentlich geringeren Intensität des einfallenden Lichtes; ferner auch wegen der größeren Wellenlänge der Linien, die bei den Metalluntersuchungen eingestrahlt wurden. Das Licht dieser Linien war nicht mehr fähig, aus der aus Platin hergestellten Zählerspitze Elektronen auszulösen.

Die Fig. 13 bis 19 geben uns ein Bild der erhaltenen Resultate. Für Paraffin konnte keine Kurve gezeichnet werden, da auch bei stark belasteter Quecksilberlampe im Gebiete von 2000 bis 5000 Å keine lichtelektrische Wirksamkeit festgestellt wurde. In den wiedergegebenen Kurven ist der oben erwähnte Nulleffekt bereits berücksichtigt. Von merklichem Betrage war er nur bei den sehr wenig lichtelektrisch wirksamen Bernstein- und Schwefelschichten und bei den überhaupt nicht wirksamen Paraffinschichten. Er betrug dort bei Einstrahlung mit der Linie $\lambda = 2540$ Å ungefähr 7 bis 8 pro Minute.

Es muß noch bemerkt werden, daß bei keinem der untersuchten Isolatoren eine durch den lichtelektrischen Effekt bewirkte Aufladung bemerkbar wurde durch zeitliches Absinken der Ausbeute. Das Nichtauftreten einer störenden Aufladung war zu erwarten nach einer sich auf

die Messungen an chemisch reinem Schwefel beziehenden Überschlagsrechnung, die im folgenden roh skizziert sei: Die Beschleunigungsspannung betrug ungefähr 5000 Volt. Da bei der Messung tatsächlich noch Photoelektronen registriert wurden, da ferner Elektronen mit einer Geschwindigkeit kleiner als rund 2500 Volt nicht mehr durch das benutzte Zählerhäutchen hindurchtreten konnten (siehe Tabelle 1), so kann eine etwaige

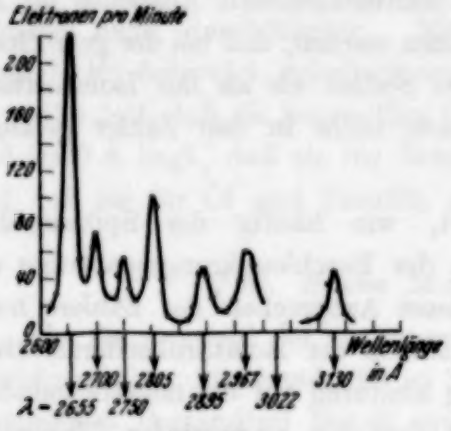


Fig. 13.
Äußere lichtelektrische Wirkung an einer polierten *Hartgummischeibe.*

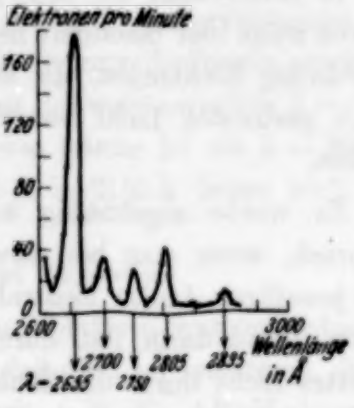


Fig. 14.
Äußere lichtelektrische Wirkung an einer mit einer Achatschneide abgeschabten *Hartgummischeibe.*

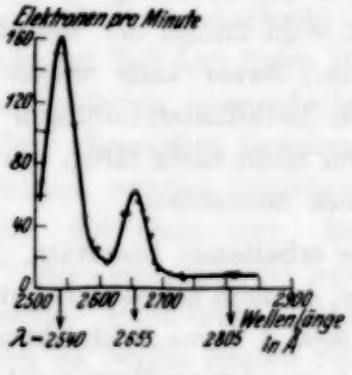


Fig. 15.
Äußere lichtelektrische Wirkung an einer mit einer Achatschneide abgeschabten *Bernsteinscheibe* (Preßbernstein).

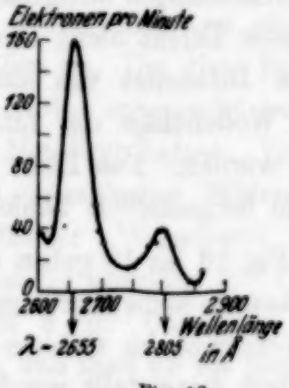


Fig. 16.
Äußere lichtelektrische Wirkung an einer *Schwefelschicht,* die mit Hilfe einer Metallplatte aus der Schmelze gezogen wurde *(gewöhnlicher Stangenschwefel).*

Aufladung des Isolators höchstens so stark gewesen sein, daß zwischen der Isolatoroberfläche und der Metallgrundplatte eine Potentialdifferenz von 2500 Volt bestand. Unter Annahme einer solchen Potentialdifferenz an der Schwefelschicht wurde nun der durch die ungefähr 1 mm dicke Schwefelschicht fließende Strom berechnet: *erstens* bei Außerachtlassung der inneren lichtelektrischen Wirkung der absorbierten Strahlung, *zweitens*

bei Berücksichtigung derselben. Jeder dieser beiden Ströme ergab sich um mehrere Zehnerpotenzen größer als der von der Oberfläche der Schwefelschicht ausgehende Photostrom.

Diskussion und Ergänzung der bei den Isolatoren erhaltenen Resultate. Wir möchten kurz die drei Kurven Fig. 17, 18 und 19 diskutieren, die bei gleicher Intensität des einfallenden Lichtes aufgenommen wurden. Man

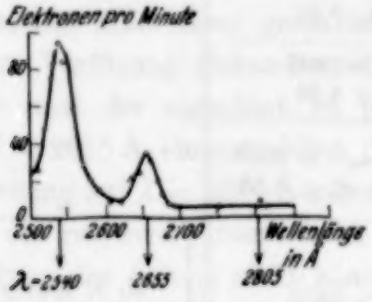


Fig. 17.
Äußere lichtelektrische Wirkung an einer *Schwefelschicht*, die mit Hilfe einer Metallplatte aus der Schmelze gezogen wurde *(chemisch reiner Schwefel)*. — Die Intensität des einfallenden Lichtes war die gleiche wie bei den zu den Fig. 15, 18 und 19 gehörigen Messungen.

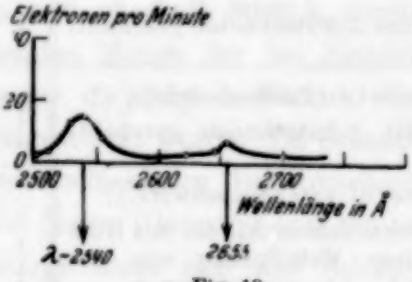


Fig. 18.
Äußere lichtelektrische Wirkung an einer *Schwefelschicht*, die im Hochvakuum aufgedampft war auf eine mit Hilfe einer Metallplatte aus der Schmelze gezogenen Schwefelschicht *(chemisch reiner Schwefel)*. — Die Intensität des einfallenden Lichtes war die gleiche, wie bei den zu den Fig. 15, 17 und 19 gehörigen Messungen.

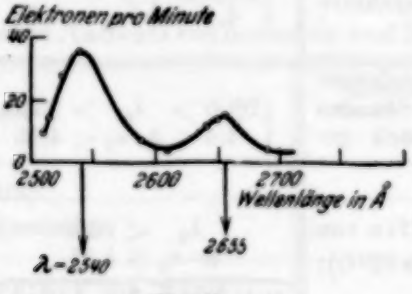


Fig. 19.
Äußere lichtelektrische Wirkung an der 3 Std. unter Atmosphärendruck gewesenen *Schwefelschicht* der zu Fig. 18 gehörenden Messung. — Die Intensität des einfallenden Lichtes war die gleiche wie bei den zu den Fig. 15, 17 und 18 gehörigen Messungen.

erkennt: Die Ausbeute der aufgedampften Schwefelschicht ist wesentlich geringer als die der aus der Schmelze gezogenen; sie ist auf etwa den sechsten Teil gesunken. Nachdem die aufgedampfte Schicht drei Stunden unter Atmosphärendruck gestanden hat, ist die Ausbeute auf das 2,5fache gestiegen. Auf Grund dieses Verhaltens ist es wahrscheinlich, daß die an den drei verschiedenen Schwefelschichten beobachtete lichtelektrische Wirksamkeit der Linien 2540 und 2655 Å nicht dem Schwefel zukommt,

Tabelle 3.

Äußere lichtelektrische Wirkung an verschiedenen Isolatoren.

Der untersuchte Isolator	Aussage über die langwellige Grenze λ_0 in Å bzw. die Austrittsarbeit in Voltelektron	Resultate anderer Autoren
Hartgummi:		
a) poliert;	$\lambda_0 > 3130$ $h \cdot \nu_0 < 3{,}94$	
b) mit Achatschneide geschabt;	$\lambda_0 > 2895$ $h \cdot \nu_0 < 4{,}26$	
Bernstein (Preßbernstein): Mit Achatschneide geschabt;	$2805 > \lambda_0 > 2655$ $4{,}4 < h \cdot \nu_0 < 4{,}65$	
Schwefel (Stangenschwefel): Schwefelschicht, die mit Hilfe einer Metallplatte aus der Schmelze gezogen wurde.	$\lambda_0 > 2805$ $h \cdot \nu_0 < 4{,}4$	M. J. Kelly[1]): Mit Hilfe des Schwebekondensators: $2400 > \lambda_0 > 2200$
Schwefel (chemisch reiner von Merck):		
a) Schwefelschicht, die mit Hilfe einer Metallplatte aus der Schmelze gezogen wurde;	$2805 > \lambda_0 > 2655$ $4{,}4 < h \cdot \nu_0 < 4{,}65$	P. Tartakowsky[2]): Entfernung der durch Elektronenbeschießung auf der Oberfläche des Dielektrikums gebildeten Ladung mit Hilfe von Licht: $2540 > \lambda_0 > 2200$
b) im Hochvakuum aufgedampft auf eine unter a) charakterisierte Schicht;	$2805 > \lambda_0 > 2655$ $4{,}4 < h \cdot \nu_0 < 4{,}65$	
c) eine unter b) charakterisierte Schwefelschicht, die 3 Stunden unter Atmosphärendruck gestanden.	$2805 > \lambda_0 > 2655$ $4{,}4 < h \cdot \nu_0 < 4{,}65$	
Paraffin (reines Paraffin von Merck; Schmelzpunkt 68 bis 72° C):	$\lambda_0 < 2300$ $h \cdot \nu_0 > 5{,}35$	M. J. Kelly[1]): Mit Hilfe des Schwebekondensators $\lambda_0 < 2150$ Å
a) Paraffinschicht, die mit Hilfe einer Metallplatte aus der Schmelze gezogen wurde;	Mit spektral zerlegtem Licht zwischen 2000 und 5000 Å keine äußere lichtelektrische Wirkung feststellbar	
b) im Hochvakuum aufgedampft auf eine unter a) charakterisierte Paraffinschicht;	$\lambda_0 < 2300$ $h \cdot \nu_0 > 5{,}35$ Mit spektral zerlegtem Licht zwischen 2000 und 5000 Å keine äußere lichtelektrische Wirkung feststellbar	

[1]) l. c.

[2]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **58**, 394, 1929.

sondern einer Oberflächenschicht, etwa einer SO_2-Haut. — Um den typischen Unterschied in der lichtelektrischen Ausbeute zwischen den Isolatoren und den Metallen klarer hervortreten zu lassen, sind in Tabelle 4 Bernstein und Schwefel mit Gold verglichen, und zwar für die Linie 2655 Å. Zur Ermöglichung dieses Vergleichs wurde einmal die Größe des auf der untersuchten Platte befindlichen Spaltbildes mit Hilfe von photographischem Papier ausgemessen; ferner wurde die Menge des sekundlich eingestrahlten Lichtes mit Hilfe einer geeichten Photozelle bestimmt. Da das Fenster der zur Verfügung stehenden Photozelle erst oberhalb 3000 Å durchließ, wurde statt der eigentlich zu bestimmenden Menge der bei Einstellung auf $\lambda = 2655$ Å eingestrahlten Lichtenergie diejenige bestimmt, die bei Einstellung auf $\lambda = 4360$ Å sekundlich eingestrahlt wurde. Da bekanntlich aber die relativen Intensitäten der Quecksilberlinien bei verschiedener Belastung der Lampe nicht konstant sind (beim Übergang von schwacher zu starker Belastung der Quecksilberlampe kann sich das Intensitätsverhältnis zweier Linien maximal etwa um den Faktor 2 ändern), so dürfen die in der Tabelle 4 angegebenen Ausbeuteverhältnisse nur als grobe Näherungswerte angesehen werden. Eine Änderung der angegebenen Ausbeuteverhältnisse würde natürlich eintreten, wenn man statt auf die Linie $\lambda = 2655$ Å auf eine kurzwelligere Linie Bezug nehmen würde.

Tabelle 4.

Vergleich der lichtelektrischen Ausbeute von Bernstein und Schwefel mit der von Gold.

Isolator	Verhältnis der Ausbeute an Gold zu der am Isolator (bezogen auf die Linie $\lambda = 2655$ Å)
Bernstein (Preßbernstein): Mit Achatschneide geschabt;	220 : 1
Schwefel (chemisch reiner von Merck):	
a) Schwefelschicht, die mit Hilfe einer Metallplatte aus der Schmelze gezogen wurde;	430 : 1
b) im Hochvakuum aufgedampft auf eine unter a) charakterisierte Schicht;	2150 : 1
c) eine unter b) charakterisierte Schwefelschicht, die 3 Stunden unter Atmosphärendruck gestanden hatte.	860 : 1

Zusammenfassung.

Es wird berichtet über eine neue Art der Verwendung des Geigerschen Spitzenzählers für Untersuchungen äußerer lichtelektrischer Wirkung

an Metallen und Isolatoren. Mit dieser Methode werden Aussagen gewonnen über die Lage der langwelligen Grenze folgender Stoffe:

1. der im Hochvakuum aufgedampften chemisch reinen Metalle: Gold, Silber, Kupfer, Zink, Cadmium, Blei und Aluminium (Zusammenfassung der Resultate in Tabelle 2).

2. der Isolatoren: Hartgummi, Bernstein, Schwefel und Paraffin (Zusammenfassung der Resultate in Tabelle 3).

Tabelle 4 gibt einen angenäherten Vergleich der lichtelektrischen Ausbeute von Bernstein und Schwefel mit der von Gold bei der Linie $\lambda = 2655$ Å.

Vorstehende Arbeit wurde begonnen im Physikalischen Institut der Universität Kiel und beendet im Tübinger Physikalischen Institut.

Herrn Prof. Dr. H. Geiger möchte ich auch an dieser Stelle herzlich danken für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und für seine ständige Anteilnahme. Danken möchte ich ferner Herrn Privatdozenten Dr. Chr. Gerthsen für mannigfache Ratschläge während meiner Tübinger Arbeitszeit und Herrn Dr. O. Klemperer für seine Beratung während meiner Kieler Arbeitszeit.

Tübingen, im April 1931.

Refraktometrische Messungen an Planparallelplatten.

Von **H. Schulz** in Berlin-Lichterfelde.

(Eingegangen am 19. Juli 1931.)

Hinweis auf eine vorhergehende Veröffentlichung über eine Methode zur Bestimmung der Brechungsindices planparalleler Platten.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat A. H. Pfund[1]) gezeigt, daß man durch die Lichthoferscheinung, die bei Belegung einer durchsichtigen planparallelen Platte mit einem trüben Medium auftritt, in verhältnismäßig einfacher Weise den Brechungsexponenten bestimmen kann. Ich habe bereits im Jahre 1911 auf diese Möglichkeit hingewiesen[2]), und hierfür die Intensitätsverteilung als Funktion des Neigungswinkels α innerhalb der Platten, ihrer Dicke d und der Fresnelschen Koeffizienten $\sigma_\parallel$ und $\sigma_\perp$ in der Form

$$J = J_0 \frac{\cos^4 \alpha}{8 d^2} (\sigma_\parallel^2 + \sigma_\perp^2) e^{-\frac{2kd}{\cos \alpha}}$$

angegeben, die unter der Annahme gilt, daß die Strahlung des leuchtenden Punktes nach dem Lambertschen Gesetz erfolgt. Die Methode kann aber auch, wie in der an zweiter Stelle genannten, zeitlich weit zurückliegenden Veröffentlichung betont ist, auch auf keilförmige Platten ausgedehnt werden, indem der Keilwinkel φ und das Achsenverhältnis q des Kegelschnittes, der bei kleinem Winkel eine Ellipse ist, bestimmt wird. Dann ist

$$n = \sqrt{\frac{q^2 - 1}{q^2 \cos^2 \varphi - 1}}.$$

Das Verfahren läßt sich auch zur Demonstration der Kurven der Totalreflexion bei Kristallen benutzen[3]).

---

[1]) A. H. Pfund, Journ. Opt. Soc. Amer. **21**, 182—186, 1931.

[2]) H. Schulz, Schlesische Ges. f. vaterl. Kultur, Jahresbericht 1911, Sitzung vom 21. Juni 1911, S. 7.

[3]) Vgl. W. Zschokke, Atelier des Photographen 1902, S. 46; R. Drecker, ZS. f. wiss. Photogr. 1903, S. 183; H. Sheppard, ebenda 1904, S. 63.

Vorschlag zu Versuchen über die Mitführung von Energiestrahlung.

Von **Walter Mindt** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Juli 1931.)

Um die Anschauungen über die Mitführung von Energiestrahlen durch ein bewegtes Medium auch für den Fall experimentell zu bestätigen, daß die Strahlen ein schräg oder rechtwinklig zu ihrer Bahn bewegtes Medium von höherem Brechungsindex als 1 durchdringen, wird folgende Versuchsanordnung vorgeschlagen (Fig. 1):

Das Medium wird in Richtung R bewegt. Ein schräg oder rechtwinklig zu R das Medium durchlaufendes Strahlenbündel Q wird an einer Zylinderfläche Z_1 auf eine zweite Zylinderfläche Z_2 und an dieser nötigenfalls auf eine dritte usw. reflektiert. Eine Ablenkung des Bündels aus seiner ursprünglichen Richtung durch die Bewegung des Mediums muß eine Verschiebung der Einfallspunkte auf den Zylinderflächen und damit auch eine — von Fläche zu Fläche immer größer werdende — Änderung der Reflexionswinkel bewirken. Diese Winkeländerung ist — wie eine Durchrechnung zeigt — bei entsprechend starker Krümmung der Zylinderflächen ($r = 1$ bis 5 mm) schon bei einer Dicke des bewegten Mediums von 20 bis 50 cm so groß, daß nach zwei- bis viermaliger Reflexion selbst bei im Laboratorium erreichbaren Geschwindigkeiten des Mediums eine Verschiebung des Strahlenbündels nicht übersehen, unter Umständen sogar gemessen werden kann.

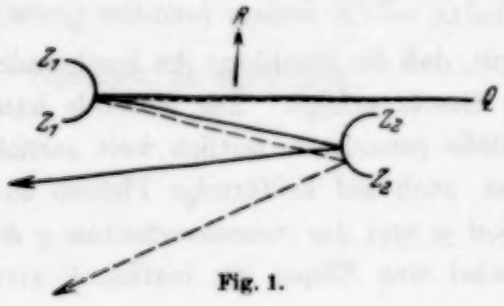


Fig. 1.

Die infolge der Zerstreuung an den Zylinderflächen auftretende störende Verbreiterung des Strahlenbündels kann durch Einschaltung entsprechender Sammelsysteme und Blenden vermieden werden. — Dem Verfasser stehen leider die zu genauer Durchführung des Versuches erforderlichen Justier- und Meßeinrichtungen nicht zur Verfügung.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerks
der Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.)

Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften des Nickels von den elastischen Spannungen.

Von **Martin Kersten** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 28 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1931.)

Der Einfluß verschiedener elastischer Spannungszustände auf die Anfangspermeabilität und auf die Gestalt der Magnetisierungskurven von Nickeldraht wird auf Grund der von R. Becker vorgeschlagenen Deutung der technischen Magnetisierungskurve quantitativ untersucht. (Ausführlichere Zusammenfassung am Schluß der Arbeit siehe S. 591.)

1. Einleitung. Der Parallelismus zwischen mechanischer und magnetischer Härte ferromagnetischer Werkstoffe ist eine bekannte Erfahrungstatsache. R. Becker versuchte, die Magnetisierungsvorgänge quantitativ auf die durch Eigenspannungen erzeugten elastischen Kristallgitterverzerrungen zurückzuführen[1]). Die von Becker entwickelte Theorie ergibt ein qualitativ und größenordnungsmäßig auch quantitativ zutreffendes Bild der Magnetisierungskurve technischer Ferromagnetika, die innere Spannungen und entsprechende elastische Verzerrungen aufweisen. Die Rechnung bezieht sich zunächst nur auf solche magnetische Vorgänge, bei denen die Quadrupolenergie[2]) und die gegenseitige magnetische und elastische Wechselwirkung der Elementarbezirke vernachlässigt werden dürfen.

Becker gelangt auf Grund der Berechnung des elastisch verzerrten Dipolgitters zu der Annahme, daß die Magnetisierungsvektoren J der — im Sinne der Weiss-Heisenbergschen Theorie — spontan gesättigten magnetischen Elementarbezirke bei Abwesenheit eines äußeren Feldes „Anfangslagen" einnehmen, die durch die Bedingung eines Minimums der vom Verzerrungstensor abhängigen Energie vorgegeben sind. Im unmagnetischen bzw. im entmagnetisierten Zustand sind parallele und antiparallele Orientierungen der Elementarbezirke in den Anfangslagen

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930.

[2]) Vgl. N. S. Akulov, ebenda **52**, 389, 1928; **54**, 582, 1929; **57**, 249, 1929; **59**, 254, 1929; **66**, 534, 1930.

gleich wahrscheinlich. Eine remanente Magnetisierung ist daher in diesem Zustand nach außen nicht nachweisbar.

Ein äußeres magnetisches Feld dreht die Bezirke aus den Anfangslagen in die Feldrichtung ein. Bei diesem Vorgang werden instabile Lagen erreicht, aus denen die Bezirke plötzlich in die stabilen Lagen „umklappen" (Barkhauseneffekte, Hysteresis). Nach Ausschaltung des äußeren Feldes nehmen die Bezirke wieder die Anfangslagen ein. Sie sind jedoch nicht mehr gleichmäßig über die parallelen und antiparallelen Richtungen verteilt, sondern die der Feldrichtung am nächsten liegenden Anfangsrichtungen werden bevorzugt. Dadurch entsteht eine remanente Magnetisierung.

Der Verlauf der Magnetisierungskurven wurde von Becker in Abhängigkeit von den Anfangslagen vom äußeren Felde und von der elastischen Verzerrung ausführlich diskutiert. Becker hat jedoch schon darauf hingewiesen, daß die Theorie zur Beschreibung der *irreversiblen* Vorgänge nicht ausreicht[1]). Durch neuere experimentelle und theoretische Arbeiten wird diese Ansicht bestätigt und gleichzeitig das Verständnis für die verwickelten irreversiblen Erscheinungen wesentlich gefördert[2]).

Die Anwendung der Theorie auf *reversible* Magnetisierungsvorgänge wurde an dem speziellen Beispiel des Nickeldrahtes, der einer äußeren Zugbeanspruchung in der Feldrichtung ausgesetzt wird, untersucht[3]). Die für diesen Fall gemessenen Magnetisierungskurven ließen sich aus den Größen der Magnetostriktion, der Sättigungsmagnetisierung und des äußeren Zuges befriedigend berechnen.

Im folgenden werden weitere Untersuchungen an Nickeldraht wiedergegeben, die sich ebenfalls im wesentlichen auf die *reversiblen* Vorgänge erstrecken. Es wurden die Abhängigkeit der Anfangspermeabilität vom elastischen Spannungszustand und die bei Zug und bei Biegung erhaltenen Magnetisierungskurven untersucht. Die Erweiterung gegenüber ähnlichen aus der Literatur bekannten Messungen[4]) besteht im Versuch einer quantitativen magnetischen Analyse der Eigenspannungen. Nickel eignet sich hierfür besonders gut als Versuchsmaterial, da die Magnetostriktion in *allen* kristallographischen Richtungen negativ ist und die an Einkristallen

---

[1]) Vgl. R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930, Fußnote 2.

[2]) K. Sixtus u. L. Tonks, Phys. Rev. **37**, 930, 1931; W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **69**, 287, 1931.

[3]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930.

[4]) Vgl. z. B. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XV, S. 196 ff.; L. W. McKeehan u. P. P. Cioffi, Phys. Rev. **28**. 146, 1926; L. W. McKeehan, ebenda **28**, 158, 1926.

gemessenen Magnetostriktionskurven, die eine wesentliche Grundlage für theoretische Berechnungen bilden, bekannt sind[1]).

Wir werden zeigen, daß die für Nickel erhaltenen Ergebnisse auch Aussagen über das magnetische Verhalten anderer Ferromagnetika zulassen.

2. Die Anfangspermeabilität. a) Theoretischer Teil. Die Magnetisierung eines Ferromagnetikums erfolgt bei sehr kleiner Feldaussteuerung im allgemeinen nahezu reversibel. Wenn wir vom unmagnetischen oder entmagnetisierten Zustand ausgehen, so treten z. B. bei Nickel im Anfang der „Nullkurve" bei sehr kleinen Feldstärken H noch keine oder relativ wenige Barkhauseneffekte auf. Die Anfangsneigung der Nullkurve zur H-Achse wird als Anfangspermeabilität $\mu_0 = (dB/dH)_{H=0}$[2]) bzw. als Anfangssuszeptibilität $\varkappa_0 = (dJ/dH)_{H=0}$[2]) bezeichnet. Wir wollen hier die Abhängigkeit der Anfangspermeabilität von der Richtung und Größe der elastischen Verzerrungen und Eigenspannungen des Nickels untersuchen.

Da die Eigenspannungen im allgemeinen in allen Richtungen und über gewisse Größenbereiche verteilt sind, ist die Anfangspermeabilität der Mittelwert aus den verschiedenen Anfangspermeabilitäten der einzelnen Spannungsbereiche.

Besonders einfache und einer quantitativen Nachprüfung zugängliche Verhältnisse ergeben sich, wenn von außen her ein bekannter Spannungszustand angelegt wird. Wie schon früher gezeigt wurde[3]), bewirkt bei Nickeldraht z. B. ein longitudinaler Zug σ, der hinreichend groß gegen die Eigenspannungen ist, bei Abwesenheit eines äußeren Feldes H eine zur Zugrichtung nahezu lotrechte Einstellung der magnetischen Bezirke. Der Winkel ε zwischen der Zug- und Feldrichtung und der durch die elastische Verzerrung bestimmten Anfangslage beträgt in diesem Falle also für *alle* Bezirke ungefähr 90^0.

Für $\varepsilon = 90^0$ liefert die von Becker abgeleitete Beziehung[4]) in elektrom. CGS-Einheiten näherungsweise die Anfangssuszeptibilität

$$\varkappa_0 = \frac{J_\infty^2}{3\sigma} \cdot \overline{1/\lambda}, \tag{1}$$

oder, da $C = \frac{J_\infty^2}{3} \cdot \overline{1/\lambda}$ eine Materialkonstante ist,

$$\varkappa_0 = \frac{C}{\sigma} \tag{2}$$

[1]) S. Kaya, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **17**, 1928.
[2]) $B = H + 4\pi J$, $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$.
[3]) R. Becker u. M. Kersten, l. c.
[4]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 664, 1930.

bzw. die Anfangspermeabilität

$$\mu_0 = 1 + 4\pi\frac{C}{\sigma}.$$

Mißt man σ in kg/mm², so gilt

$$\varkappa_0 = 0{,}34 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{J_\infty^2}{\sigma} \cdot \overline{1/\lambda}.$$

J_∞ bedeutet die Sättigungsmagnetisierung. σ (Vorzeichen —) ist die Zugspannung — entsprechend einer Dehnung — in der Feldrichtung, falls die Magnetostriktion $\lambda\left(=\frac{\Delta l}{l}\right.$ bei Sättigung$\left.\right)$ in *allen* kristallographischen Richtungen negativ ist (z. B. bei Nickel). Dagegen bedeutet σ (Vorzeichen +) die Druckspannung — entsprechend einer Stauchung — in der Feldrichtung, wenn λ in *allen* Richtungen positiv ist, denn nur unter diesen Bedingungen ist die Voraussetzung $\varepsilon = 90^0$ für *alle* Bezirke erfüllt. In einem polykristallinen Ferromagnetikum, dessen Magnetostriktion für verschiedene Kristallrichtungen das Vorzeichen wechselt (z. B. Eisen), läßt sich durch äußere Zug- oder Druckbeanspruchung die Ausgangslage $\varepsilon = 90^0$ nicht für *alle* Bezirke gleichzeitig herstellen.

$\overline{1/\lambda}$ ist der für das polykristalline Ferromagnetikum über die in der Zug- und Feldrichtung vorhandenen kristallographischen Richtungen erstreckte Mittelwert von $1/\lambda$. Wenn die Magnetostriktion λ wie bei Nickel nur wenig um den Mittelwert $\bar{\lambda}$, der die an polykristallinem Material gemessene Magnetostriktion darstellt, schwankt, so gilt natürlich angenähert $\overline{1/\lambda} \approx 1/\bar{\lambda}$.

Für Nickel erhalten wir $\bar{\lambda} = -3{,}6 \cdot 10^{-5}$ und $\overline{1/\lambda} \approx -1/3{,}4 \cdot 10^5$ [1]), wenn wir isotrope Verteilung der kristallographischen Richtungen über die Einheitskugel annehmen. Erfahrungsgemäß ist diese Annahme oft nicht berechtigt, denn durch B-arbeitung oder Rekristallisation können mehr oder weniger ausgeprägte Fasertexturen auftreten. Bei reiner Fasertextur des Nickels schwankt λ zwischen den Extremwerten $\lambda_{100} = -5 \cdot 10^{-5}$ und $\lambda_{111} = -2{,}7 \cdot 10^{-5}$ (nach Kaya) und entsprechend $C = \frac{J_\infty^2}{3\lambda}$ in (2) mit $J_\infty = 490$ [2]) zwischen $C_{100} = -16$ kg/mm² und $C_{111} = -30$ kg/mm², während der für isotrope Verteilung der Kristallrichtungen berechnete Wert

$$C_{\mathrm{Ni}} = -\frac{10^{-8} \cdot 0{,}34 \cdot 490^2}{3{,}4 \cdot 10^{-5}} = -24 \text{ kg/mm}^2$$

beträgt.

[1]) Mitteilung nach Akulov, ZS. f. Phys. **66**, 533, 1930 auf Grund der Messung von Kaya, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **17**, 1928.

[2]) L. Jordan u. W. Swanger, Bur. of Stand. Journ. of Res. **5**, 1291, 1930.

Eine Fasertextur würde sich daher nicht nur bei der direkten Messung der Magnetostriktion, sondern auch bei Messungen unter Zugspannung durch die Größe der Konstante C bemerkbar machen.

Wir werden später zeigen, daß die Beziehung (2) für die Anfangspermeabilität im Falle des Nickeldrahtes unter longitudinalem Zug experimentell gut bestätigt wird[1]).

Nachdem wir den Spezialfall $\varepsilon = 90^0$ diskutiert haben, bestimmen wir die Anfangspermeabilität eines Ferromagnetikums, das im allgemeinen viele verschiedene Spannungsbereiche enthält. Wir betrachten zunächst einen einzelnen solchen Spannungsbereich, den wir als homogen verzerrt ansehen dürfen und dessen durch die elastische Verzerrung vorgegebene Anfangslage mit der Feldrichtung den Winkel ε einschließt. Wenn wir die für Nickel unter Zug geprüfte Beziehung (1) in den von Becker abgeleiteten Ausdruck für die Anfangssuszeptibilität[2]) einführen, so erhalten wir die Anfangssuszeptibilität eines einzelnen Spannungsbereichs in absoluten Einheiten:

$$\varkappa_0 = \frac{J_\infty^2}{3\sigma_i} \cdot \left| \overline{\frac{1}{\lambda}} \right| \cdot \sin^2 \varepsilon. \tag{3}$$

σ_i ist eine Spannungsgröße, die ein Maß für den Grad der elastischen Verspannung bildet. Die Richtung der Spannungen zur Anfangslage ε ist durch das Vorzeichen der Magnetostriktion festgelegt. Bei positiver Magnetostriktion stellen sich die magnetischen Bezirke in die Richtung der größten Dehnung, bei negativer Magnetostriktion in die Richtung der größten Stauchung ein.

Der Faktor $\sin^2 \varepsilon$ bestimmt die Abhängigkeit der Anfangssuszeptibilität von der Richtung der Anfangslage. Für $\varepsilon = 90^0$ geht (3) mit $\sin^2 \varepsilon = 1$ in (1) über. Spannungsbereiche, deren Anfangslagen parallel zur Feldrichtung verlaufen ($\varepsilon = 0$, $\varepsilon = 180^0$), liefern keinen Beitrag zur Anfangssuszeptibilität.

Durch Mittelung über alle Spannungsbereiche ergibt sich die Anfangssuszeptibilität

$$\varkappa_0 = \frac{J_\infty^2}{3\sigma_i} \left| \overline{\frac{1}{\lambda}} \right| \cdot \overline{\sin^2 \varepsilon},$$

---

[1]) Vgl. auch die früheren Messungen (R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930), die sich jedoch nicht speziell auf die Anfangspermeabilität beziehen.

[2]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 266, 1930 [Gl. (10)].

wenn wir jetzt unter σ_i eine pauschale Spannungsgröße verstehen, die je nach der Art des Eigenspannungszustandes mehr oder weniger gut mit einer „mittleren" Eigenspannung vergleichbar ist.

Bei Annahme einer isotropen Verteilung der ε-Werte über die Einheitskugel gilt $\overline{\sin^2 \varepsilon} = {}^2/_3$. Eine geringe Anisotropie der ε-Werte hat nur wenig Einfluß auf diesen Mittelwert, so daß wir als Abschätzungsformel

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_0 &= \frac{2}{9} \cdot \frac{J_\infty^2}{\sigma_i} \cdot \left| \overline{\frac{1}{\lambda}} \right| \\ \text{bzw.} \quad \mu_0 - 1 &= \frac{8}{9} \pi \cdot \frac{J_\infty^2}{\sigma_i} \cdot \left| \overline{\frac{1}{\lambda}} \right| \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

setzen dürfen.

Für Nickel gilt mit $C = -24\ \mathrm{kg/mm^2}$

$$\left.\begin{aligned} \mu_0 - 1 &= \frac{8\pi}{9} \cdot \frac{24}{\sigma_i} = \frac{200}{\sigma_i} \\ \text{bzw.} \quad \sigma_i &= \frac{200}{\mu_0 - 1} \text{ in } \mathrm{kg/mm^2}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Beziehung (4) gibt die Abhängigkeit der Anfangspermeabilität von der Sättigungsmagnetisierung J_∞, der mittleren Eigenspannung σ_i und der Magnetostriktion λ an. Die Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Größen müßte um so besser sein, je größer die Eigenspannungen sind und je weniger die Magnetostriktion λ um ihren Mittelwert $\bar{\lambda}$ schwankt. Daher wäre z. B. für Nickel bei hinreichend großen Eigenspannungen eine verhältnismäßig gute Bestätigung der Beziehung (4) zu erwarten.

Die Anwendung von (4) ist jedoch auf solche Ferromagnetika beschränkt, die keinen Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion für verschiedene Kristallrichtungen aufweisen. Nach (4) würde nämlich $\overline{1/\lambda}$ und damit auch μ_0 beliebig groß werden, wenn λ für gewisse kristallographische Richtungen verschwindet. Da aber bei einem solchen Material (z. B. Eisen) wegen der Anisotropie der Magnetostriktion trotz des Vorzeichenwechsels magnetische „Anfangslagen" und eine endliche Grenze für die Anfangspermeabilität bestehen müssen, sind die Annahmen, die zur Aufstellung der Beziehung (4) führen, nicht ausreichend, die Anfangspermeabilität der Ferromagnetika mit Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion richtig zu erfassen. Bei der Aufstellung einer genaueren, für alle Ferromagnetika gültigen Beziehung müßte die Anisotropie der Magnetostriktion, die wir hier vernachlässigen, berücksichtigt werden.

Bevor wir mittels (5) die „mittleren" Eigenspannungen σ_i des gereckten Nickeldrahtes aus der Anfangspermeabilität μ_0 berechnen, wollen wir die

Anfangspermeabilität des ausgeglühten, polykristallinen Ferromagnetikums betrachten.

Dabei muß bemerkt werden, daß wir bisher elastische Verzerrungen voraussetzten, die so groß gegen die Magnetostriktion sind, daß sie während der betrachteten Magnetisierungsvorgänge als konstant angesehen werden dürfen. Bei kleineren Dehnungen bzw. Eigenspannungen müßten die durch Magnetostriktion erzeugten zusätzlichen Verzerrungen für die Rechnung berücksichtigt werden. Wenn wir trotzdem auch bei sehr kleinen Eigenspannungen die Anfangspermeabilität mittels (4) berechnen, so dürfen wir daher diese Rechnung nur als eine größenordnungsmäßige Abschätzung ansehen. Außerdem setzen wir dann voraus, daß die Quadrupolenergie im Anfangsteil der Nullkurve nicht berücksichtigt zu werden braucht. Wir sind uns bewußt, daß bisher nicht einwandfrei feststeht, ob die Vernachlässigung der Quadrupolenergie in diesem Falle berechtigt ist.

Auf Grund der Beziehung (4) müßte die Anfangspermeabilität beliebig gesteigert werden können, wenn es möglich ist, die Eigenspannungen durch eine geeignete Vorbehandlung des Ferromagnetikums beliebig herabzusetzen. Man nimmt an, daß die Eigenspannungen durch Glühungen bei hohen Temperaturen weitgehend beseitigt werden, sofern reines Material verwendet wird, das nicht infolge eingelagerter Fremdstoffe Gitterverzerrungen aufweist. Die durch geeignete Glühbehandlung bisher technisch erreichten maximalen Anfangspermeabilitäten schwanken für die verschiedenen Legierungen des Eisen-Nickel-Kobalt-Systems etwa zwischen 50 und 12000[1]). Dabei besteht bei einigen Legierungen eine äußerst starke, bei anderen eine sehr geringe Abhängigkeit der Anfangspermeabilität von der thermischen Vorbehandlung.

Nach (4) muß die Begrenzung der maximal erreichbaren Anfangspermeabilität auf restliche Eigenspannungen zurückgeführt werden, die auch durch Glühungen nicht beseitigt werden können. Um ein Bild von der Größe der nach dem Glühen noch verbleibenden Eigenspannungen zu erhalten, berechnen wir diese nach (5) für Nickel, dessen Anfangspermeabilität nach dem Glühen etwa $\mu_0 = 250$ beträgt und innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der thermischen Vorbehandlung ist[2]). Mit $\mu_0 - 1 = 250$ liefert (5)

$$\sigma_i = \frac{200}{250} = 0{,}8\,\mathrm{kg/mm^2}.$$

[1]) Vgl. z. B. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XV, S. 257; G. W. Elmen, Journ. Frankl. Inst. **207**, 602, 1929.

[2]) Vgl. z. B. G. W. Elmen, l. c., Journ. Frankl. Inst. **207**, 602, 1929.

Da dieser Spannung eine elastische Dehnung

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{0{,}8}{20\,000} = 4 \cdot 10^{-5}$$

entspricht, während die Magnetostriktion bei Nickel $\overline{|\lambda|} = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$ beträgt, liegt es nahe, anzunehmen, *daß infolge der Magnetostriktion von vornherein unvermeidbare Verzerrungen bestehen, die die maximal erreichbare Anfangspermeabilität des Nickels begrenzen.*

Unter der Voraussetzung spontaner Magnetisierung können in einem polykristallinen Ferromagnetikum bei der Abkühlung nach dem Glühen infolge der Magnetostriktion gegenseitige Versperrungen der Kristallite entstehen, die sich unterhalb einer bestimmten Abkühlungstemperatur nicht mehr durch plastisches Nachgeben des Materials ausgleichen. Der von dieser Temperatur ab bis zur vollständigen Abkühlung eintretende Magnetostriktionszuwachs $\lambda_0 - \lambda_t$ würde Dehnungen von der Größenordnung $\lambda_0 - \lambda_t$ hervorrufen, die wie Eigenspannungen der Größe

$$\sigma_i = E\,(\lambda_0 - \lambda_t)$$

wirken (E = Elastizitätsmodul).

Wir wollen mittels dieser Annahme die Anfangspermeabilität einiger Ferromagnetika abschätzen.

Für Nickel gilt wegen des niedrigen Curiepunktes ($\sim 370^0$) $\lambda_t = 0$, aber auch für die meisten anderen Ferromagnetika darf wohl λ_t neben λ_0 vernachlässigt werden, so daß wir

$$\sigma_{i_0} \approx \lambda \,.\, E \tag{6}$$

erhalten. Für eine rohe Abschätzung setzen wir für λ den Mittelwert $\overline{|\lambda|}$ des Betrages der Magnetostriktion ein. Da Einkristallmessungen der Magnetostriktion ferromagnetischer Legierungen nicht bekannt sind — lediglich Eisen, Nickel und Kobalt wurden gemessen —, begnügen wir uns für die Rechnung nach (4) mit der Näherung $\overline{1/\lambda} \approx 1/\bar{\lambda}$, für deren Auswertung oft die an polykristallinen Drähten gemessenen Magnetostriktionsgrößen ausreichen. Damit erhalten wir aus (6) und (4) für $\mu_0 \gg 1$ die Abschätzungsformel

$$\mu_{0\,\max} \approx \frac{8}{9}\,\pi \cdot \frac{1}{E} \cdot \left(\frac{J_\infty}{\lambda}\right)^2 \tag{7}$$

in absoluten Einheiten.

Wir müssen erwarten, daß (7) den experimentell erreichbaren Wert $\mu_{0\max}$ um so besser liefert, je größer die Magnetostriktion ist, da die durch Fremdstoffe erzeugten Verspannungen dann gegenüber den durch Magneto-

striktion nach (6) hervorgerufenen weniger ins Gewicht fallen. Umgekehrt wird der Einfluß der thermischen Vorbehandlung und der damit verbundenen Ausscheidungsvorgänge der Fremdstoffe um so größer sein, je kleiner die Magnetostriktion ist.

Bei den Eisen-Nickel-Legierungen erreicht nach (7) die Anfangspermeabilität einen Maximalwert für das Minimum der Magnetostriktion [etwa 80% Nickel[1])] und gleichzeitig — unseren Erwartungen entsprechend — für diese Legierung die größte Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung.

Für *Nickel*, das einen Maximalwert der Magnetostriktion in dieser Legierungsreihe, also geringe Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung aufweist, wurde die Gültigkeit von (6) und (7) bereits nachgewiesen (vgl. S. 560).

Ein weiters Maximum der Magnetostriktion in der Eisen-Nickel-Reihe, also auch eine verhältnismäßig geringe Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung zeigt die *Legierung aus* 40% Ni *und* 60% Fe. Mit $J_\infty = 1200$[2]), $\bar{\lambda} = +2{,}7 \cdot 10^{-5}$[3]) und $E = 1{,}6 \cdot 10^{12}$[4]) ergibt sich

$$\mu_{0_{max}} = 3300.$$

Elmen fand für diese Legierung $\mu_0 \approx 2000$[5]); der höchste bisher bekannte Wert wurde wohl von Schulze gemessen und beträgt $\mu_0 \approx 2800$[6]).

Im Gegensatz zu (4) ist die Beziehung (7) wegen der Substitution $\overline{1/\bar{\lambda}} \approx 1/\bar{\lambda}$ *formal* — ohne physikalische Begründung — auch auf ein Material mit Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion (vgl. S. 558), also z. B. auf Eisen anwendbar, ohne daß der nach (7) berechnete Wert μ_0 unbegrenzt groß wird. Wir wollen versuchsweise auch für Eisen $\mu_{0_{max}}$ nach (7) berechnen, da wir annehmen können, daß (7) auch für ein Material mit Vorzeichenwechsel der Magnetostriktion eine größenordnungsmäßige Abschätzung gestattet. Wir setzen dann in (7) nicht $\bar{\lambda}$, sondern den Mittelwert des *Betrages* der Magnetostriktion $\overline{|\lambda|}$ ein.

---

[1]) Da nur Messungen an polykristallinen Legierungen vorliegen, läßt sich die Legierung, deren Magnetostriktionsbeträge ein Minimum erreichen, bisher nicht genau angeben.

[2]) G. W. Elmen, l. c.

[3]) W. Schulze, ZS. f. Phys. **50**, 474, 1928.

[4]) Landolt-Börnstein, 2. Ergänzungsband.

[5]) G. W. Elmen, l. c.

[6]) W. Schulze, ZS. f. Phys. **50**, 479, 1928.

Für *Eisen* erhalten wir mit $J_\infty = 1700$, $E = 2 \cdot 10^{12}$ und $\overline{|\lambda|} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ [1])

$$\mu_{0_{max}} = 16000.$$

Während die Anfangspermeabilität des geglühten Eisens normal nur etwa 500 beträgt, fand Cioffi bei sorgfältiger thermischer Behandlung in feuchtem Wasserstoff

$$\mu_0 = 6000 \ (\mu_{max} = 130000)^{2}).$$

Unsere Beispiele zeigen, daß (7) größenordnungsmäßig zutreffende Werte für die maximal erreichbaren Anfangspermeabilitäten liefert. Die Verhältnisse sind jedoch so kompliziert, daß wir auf Grund dieser wenigen Stichproben nicht sicher behaupten können, daß die der Beziehung (7) zugrunde gelegten Anschauungen zutreffend sind. Für eine genauere Nachprüfung fehlen bisher die experimentellen Unterlagen, vor allem Messungen der Magnetostriktion an Einkristallen ferromagnetischer Legierungen.

Nach (7) müßte die Temperaturabhängigkeit der Anfangspermeabilität mindestens teilweise durch die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung und die der Magnetostriktion gegeben sein. Es wären daher Einkristallmessungen im unmittelbaren Zusammenhang mit Messungen der Anfangspermeabilität bei verschiedenen Temperaturen für eine Nachprüfung der Beziehung (7) oder einer entsprechenden genaueren Gesetzmäßigkeit sehr erwünscht.

b) Experimenteller Teil. Die Magnetisierungskurven wurden ballistisch gemessen, die Anfangspermeabilität in üblicher Weise durch Messung kleiner Schleifen und Extrapolation des mittleren Anstiegs auf $H = 0$ bestimmt.

Die Länge der Feldspule betrug 400 mm, ihr Innendurchmesser 25 mm. Die Sekundärspule enthielt 28000 bzw. 40000 Windungen. Durch eine veränderliche gegenseitige Induktivität wurde der Einfluß des Feldes auf den ballistischen Ausschlag so kompensiert, daß eine Feldänderung bei Abwesenheit des Versuchsdrahtes keinen Ausschlag hervorrief. Durch diese Anordnung konnte direkt $B - H$ gemessen werden[3]).

Die experimentelle Nachprüfung der Beziehung (2) erfolgte an Nickeldrähten von 0,5 bzw. 0,8 mm Durchmesser und 300 mm Länge.

---

[1]) Nach den Kayaschen Messungen, l. c.
[2]) P. P. Cioffi, Nature **126**, 200, 1930.
[3]) Vgl. z. B. F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929.

Die Meßgenauigkeit der Anfangspermeabilität ist dadurch eingeschränkt, daß wir wegen der Anwendung von Zugspannungen, die durch eine Federwaage mittels Klemmbacken übertragen wurden, kleine Drahtquerschnitte benutzen mußten. Daher können die Meßfehler in bezug

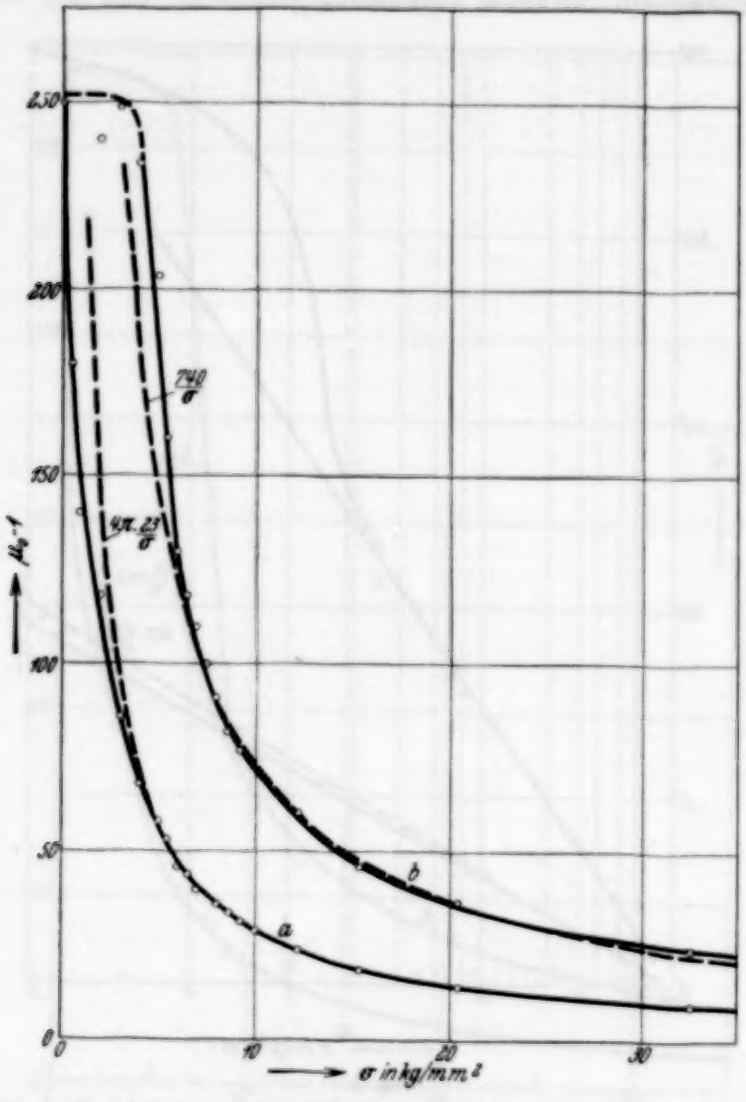


Fig. 1.
Nickeldraht *A* (2 h 900° in H_2). Anfangspermeabilität bei angelegter Zugspannung σ (*a*) und nach der Entspannung vom Zuge σ (*b*).

auf die Anfangspermeabilität für kleine Zugspannungen bis etwa $\sigma = 5\ \mathrm{kg/mm^2}$ 10% erreichen, für größere Spannungen und Reckgrade ist jedoch die Meßgenauigkeit wesentlich besser, weil dann die Magnetisierungskurven bis zu höheren Magnetisierungswerten mit geringer Hysterese nahezu geradlinig verlaufen. Für die folgenden mehr prinzipiellen Untersuchungen spielen diese Meßungenauigkeiten keine wesentliche Rolle.

Als Versuchsmaterial wurde technischer Nickeldraht verwendet. Die hier wiedergegebenen Messungen beziehen sich auf zwei verschiedene Vorbehandlungen.

Der *Nickeldraht A* wurde zwei Stunden bei 900° C in Wasserstoff geglüht und langsam im Ofen abgekühlt.

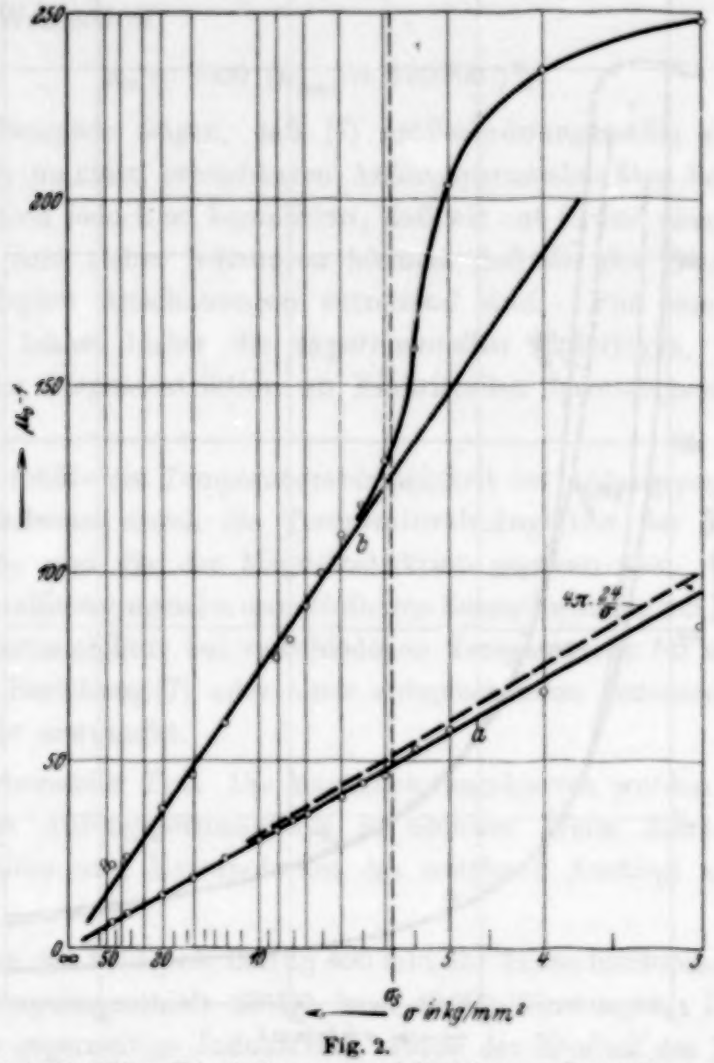


Fig. 2.
Nickeldraht *A* (2 h 900° in H_2). Anfangspermeabilität bei angelegter Zugspannung σ (*a*) und nach der Entspannung vom Zuge σ (*b*). (Reziproker Abszissenmaßstab.)

Draht B wurde eine Stunde bei 800° C in Wasserstoff geglüht und ebenfalls langsam im Ofen abgekühlt.

In Fig. 1 (Kurve *a*) sind die gemessenen Größen $\mu_0 - 1$ des Versuchsdrahtes *A* als Funktion der angelegten Zugspannung σ eingetragen. Fig. 2 (Kurve *a*) gibt die gleichen Werte $\mu_0 - 1$ als Funktion von $1 : \sigma$ bzw. im reziproken Abszissenmaßstab wieder. In gleicher Weise zeigen die Fig. 3 und 4 die Meßgrößen des Drahtes *B*.

Die nach (2) erwartete lineare Beziehung zwischen $\mu_0 - 1$ und $1:\sigma$ ist für Zugspannungen oberhalb $\sigma = 4\ \mathrm{kg/mm^2}$ befriedigend erfüllt. Bei kleinerem Zuge machen sich die Eigenspannungen des Ausgangszustandes, die wir zu $\sigma_i = 0{,}8\ \mathrm{kg/mm^2}$ [1]) abschätzten, neben dem äußeren Zug σ bemerkbar, so daß eine Abweichung von der linearen Beziehung (2) eintritt.

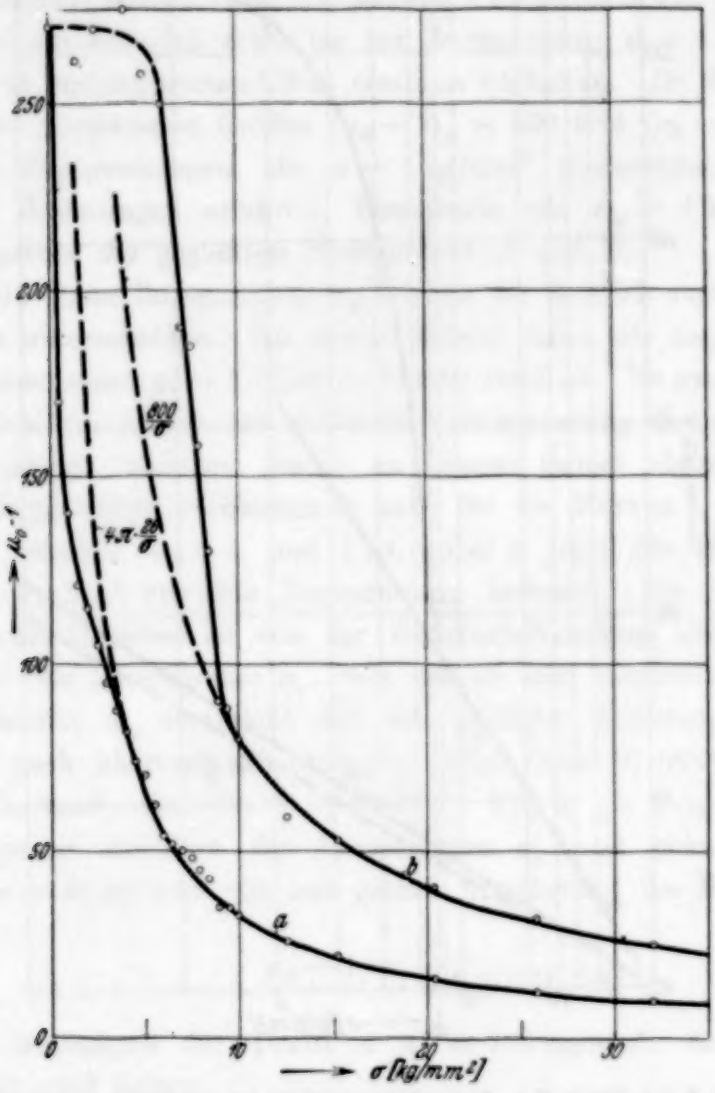


Fig. 3.
Nickeldraht B (1 h 800° in H_2). Anfangspermeabilität bei angelegter Zugspannung σ (a) und nach der Entspannung vom Zuge σ (b).

Aus den Neigungen der Geraden a (Fig. 2 und 4) ergeben sich die experimentellen Konstanten

$$C_A = 23\ \mathrm{kg/mm^2} \quad \text{und} \quad C_B = 26\ \mathrm{kg/mm^2},$$

[1]) Vgl. Seite 560.

während der für kristallographische Isotropie oben berechnete Wert $C = 24\ \mathrm{kg/mm^2}$ beträgt. Wir führen diese Abweichung auf eine gering ausgeprägte, *während der Glühbehandlung* entstandene Fasertextur zurück. Andere Drähte lieferten übrigens auch $C = 24\ \mathrm{kg/mm^2}$. Da der Faktor C

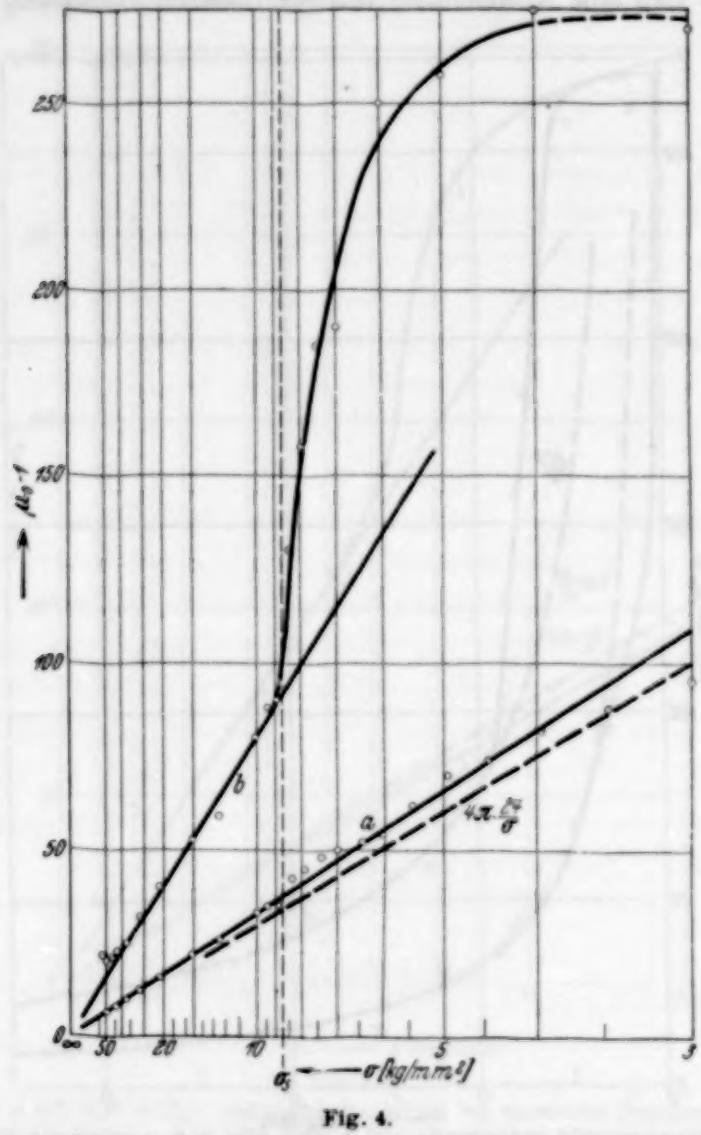


Fig. 4.
Nickeldraht B (1 h 800° in H_2). Anfangspermeabilität bei angelegter Zugspannung σ (a) und nach der Entspannung vom Zuge σ (b). (Reziproker Abszissenmaßstab).

bei jedem untersuchten Draht für alle Reckgrade innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt, scheint die Entstehung dieser Fasertextur bei Nickel *durch Kaltreckung* gar nicht oder nur sehr wenig begünstigt zu werden.

Um die plastischen und elastischen Vorgänge zu trennen, wurden die Anfangspermeabilitäten zunächst bei angelegter Zugspannung σ und darauf

vor Einstellung einer höheren Spannung nach der Entspannung auf $\sigma = 0$ gemessen. Bei diesen Messungen mußte sorgfältigst darauf geachtet werden, daß nicht zufällige vorzeitige plastische Biegungen die Ergebnisse fälschten.

Die Kurven *b* (Fig. 1 bis 4) geben die im entspannten Zustand gefundenen Größen $\mu_0 - 1$ als Funktion des vor der Entspannung maximal erreichten Zuges σ wieder. Aus den Kurven *b* entnehmen wir, daß die geglühten Nickeldrähte sich etwa bis zur Zugspannung $\sigma = 4\ \mathrm{kg/mm^2}$ in bezug auf die Anfangspermeabilität elastisch verhalten. Da die im Ausgangszustand gemessenen Größen $(\mu_0 - 1)_A = 250$ und $(\mu_0 - 1)_B = 270$ erst durch Zugspannungen, die $\sigma = 4\ \mathrm{kg/mm^2}$ übersteigen, bleibende (plastische) Änderungen erfahren, bezeichnen wir $\sigma_E = 4\ \mathrm{kg/mm^2}$ als Elastizitätsgrenze der geglühten Nickeldrähte *A* und *B*.

Oberhalb dieser Zugspannung σ_E können wir deutlich zwei plastische Teilbereiche unterscheiden. Im ersten Bereich fallen die nach der Entspannung gemessenen $\mu_0 - 1$ (Kurven *b*) sehr stark ab. Im zweiten plastischen Bereich tritt jedoch eine deutliche Verlangsamung dieses Absinkens ein (Verfestigung), und wir finden in diesem Gebiet ebenso wie bei *angelegter* Zugspannung σ (Kurven *a*) auch für die Kurven *b* eine lineare Beziehung zwischen $\mu_0 - 1$ und $1 : \sigma$, wobei σ jetzt die *vorübergehend* angelegte, maximal erreichte Zugspannung bedeutet. Die Ausdehnung dieses linearen Gebietes ist von der Glühvorbehandlung abhängig. Es beginnt mit der Streckgrenze σ_s, von der ab eine merkliche plastische Dehnung eintritt. σ_s verschiebt sich mit größerer Glühtemperatur und Glühdauer nach kleineren Spannungen. Für Draht *B* (800° C, 1 h) gilt $\sigma_s \simeq 8{,}5\ \mathrm{kg/mm^2}$, für Draht *A* (900° C, 2 h) $\sigma_s \simeq 6\ \mathrm{kg/mm^2}$. Im Spannungsgebiet zwischen der Streckgrenze σ_s und etwa der Zugspannung $\sigma = 35\ \mathrm{kg/mm^2}$ gilt mit großer Annäherung die Beziehung

$$\mu_0 - 1 = \frac{C'}{\sigma}, \tag{8}$$

wobei die Messungen für Draht *A* $C' = 740\ \mathrm{kg/mm^2}$, für Draht *B* $C' = 800\ \mathrm{kg/mm^2}$ liefern.

Auf Grund der Experimentalarbeiten verschiedener Forscher[1]) wissen wir, daß die plastische Verformung eines polykristallinen Werkstoffes auf zwei verschiedene Erscheinungen zurückgeführt werden muß, und zwar

1. auf Verschiebungen innerhalb der einzelnen Kristallite (Gleitflächen) und

2. auf deren gegenseitige Verlagerungen.

[1]) Vgl. z. B. M. Polanyi u. E. Schmid, Die Naturwissensch. **17**, 301, 1929.

Es wäre denkbar, daß im ersten plastischen Gebiet, das durch die Anfangspermeabilität gekennzeichnet wird, also zwischen der Elastizitäts- und Streckgrenze, im wesentlichen nur Verschiebungen innerhalb der Kristallite eintreten, die keine (in der Größenordnung von Millimeter bei 300 mm Drahtlänge) merkliche Dehnungen bewirken, während oberhalb der Streckgrenze σ_s gegenseitige Verlagerungen der Kristallite hinzutreten. Beide Vorgänge bedingen innere Verzerrungen und Eigenspannungen, die eine Erniedrigung der Anfangspermeabilität hervorrufen.

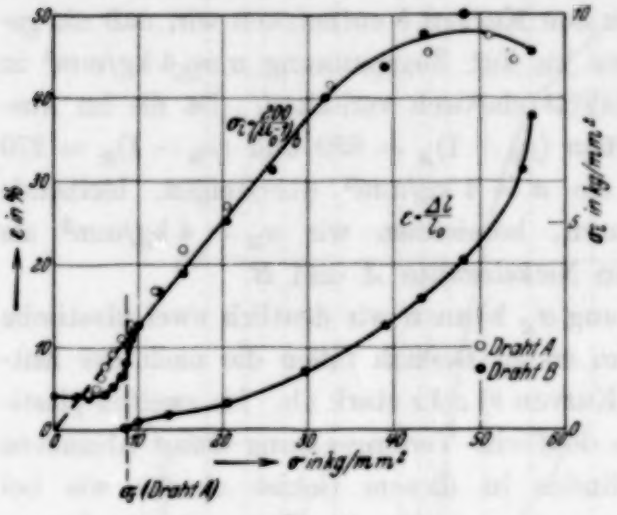


Fig. 5.
Die aus der Anfangspermeabilität berechneten mittleren Eigenspannungen σ_i des kaltgereckten Nickeldrahtes in Funktion der angelegten Zugspannung σ und die Dehnung ε.

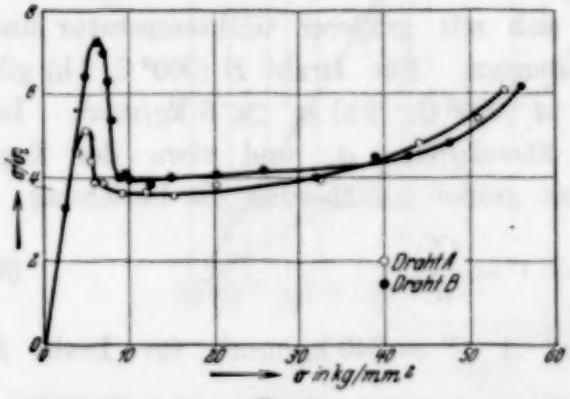


Fig. 6.
Das Verhältnis σ/σ_i des von außen angelegten Zuges σ zu den Eigenspannungen σ_i.

Die aus den Kurven b nach (5) berechneten Eigenspannungen $\sigma_i = 200/\mu_0 - 1$ sind in Fig. 5 als Funktion des Zuges σ aufgezeichnet. Außerdem zeigt Fig. 5 den Dehnungsverlauf des Drahtes B während der Reckung. Das Verhältnis σ/σ_i des von außen angelegten Zuges σ zur mittleren Eigenspannung σ_i gibt Fig. 6 wieder. Die Kenntnis dieses Verhältnisses ist für unsere weiteren Untersuchungen von Bedeutung, da der Quotient σ/σ_i angibt, bis zu welchem Grade die inneren Spannungen gegenüber den von außen angelegten vernachlässigt werden dürfen. Die in diesem Sinne „günstigsten" Verhältnisse σ/σ_i liegen zwischen der Elastizitäts- und Streckgrenze und außerdem kurz vor der Bruchbelastung des Drahtes. Das unterhalb der Streckgrenze deutlich ausgeprägte Maximum von σ/σ_i ist merklich von der Glühvorbehandlung abhängig. Wir wollen hier jedoch nicht näher auf

diese Unterschiede eingehen. Wir werden über den Einfluß der Glühbehandlung nach Vervollständigung unseres Versuchsmaterials berichten.

Oberhalb der Streckgrenze besteht nahezu Proportionalität zwischen σ und σ_i, und zwar gilt bis etwa zur Reckspannung $\sigma = 35$ kg/mm²

$$\sigma_i \approx {}^1/_4\,\sigma, \tag{9}$$

d. h. *die im Nickel durch plastisches Recken erzeugten Eigenspannungen betragen ungefähr* $^1/_4$ *des beim Recken maximal erreichten Zuges.*

Daß vor der Bruchbelastung trotz Erhöhung des Zuges keine weitere Zunahme der Eigenspannungen und der Verfestigung eintritt (vgl. Fig. 5), ist ohne weiteres zu erwarten, denn gerade dadurch wird der zunächst stabile Reckvorgang, bei dem sich der Querschnitt längs des ganzen Drahtes infolge der Verfestigung sehr gleichmäßig verringert, schließlich labil, wodurch sich Einschnürungen ausbilden können, die zum Riß führen.

Das in den Fig. 2, 4 und 5 angedeutete geringe Ansteigen der Anfangspermeabilität nach dem Riß — einem Abfall der Eigenspannungen entsprechend — scheint reell zu sein, da dieser Vorgang bei allen Versuchsdrähten beobachtet wurde.

3. Die Magnetisierung von Nickeldraht unter Zug. Außer der Anfangspermeabilität wurden die Magnetisierungskurven der gleichen Nickeldrähte bei angelegtem Zug und nach der Entspannung ballistisch aufgenommen.

Die von R. Becker und vom Verfasser früher mitgeteilten Magnetisierungskurven von Nickeldraht, der einem longitudinalen Zug unterworfen wird, geben kein erschöpfendes Bild der hierbei auftretenden Vorgänge, da nicht sämtliche Kurven bis zur Sättigung ausgesteuert wurden. Für den beabsichtigten Zweck reichten die früher mitgeteilten Kurven natürlich vollständig aus.

Um ein angenähert zutreffendes Bild der an Nickel unter Zug gemessenen Magnetisierungskurven zu erhalten, vernachlässigte Becker zunächst die kristallographische Anisotropie der Magnetostriktion. Diese Vereinfachung ist berechtigt, da die Magnetostriktion des Nickels in allen kristallographischen Richtungen negativ ist und nicht allzusehr um ihren Mittelwert $\bar{\lambda} = -3{,}6 \cdot 10^{-5}$ schwankt. Bei Vernachlässigung der Quadrupolenergie und der Eigenspannungen gegenüber dem von außen angelegten Zug σ ergab die Theorie als Näherungslösung eine bis zur Sättigung streng lineare Magnetisierungskurve

$$J = \frac{J_\infty^2}{3\,\bar{\lambda}} \cdot \frac{H}{\sigma} = \frac{C_{\mathrm{Ni}}}{\sigma} \cdot H\,^1), \tag{10}$$

[1]) Diese Gleichung ist bei Nickel praktisch mit (1) identisch, da $\overline{1/\lambda} \approx 1 : \bar{\lambda}$ (vgl. S. 555).

die bei der „Sättigungsfeldstärke"

$$H_s = \frac{3\bar{\lambda}}{J_\infty} \cdot \sigma = \frac{J_\infty}{C} \cdot \sigma \tag{11}$$

mit einem scharfen Knick in die Sättigung einmündet, deren Suszeptibilität $\varkappa = C/\sigma$ also bis zur Sättigung konstant ist.

Dieser idealisierte Grenzfall, für den Remanenz und Koerzitivkraft verschwinden, ist praktisch nur angenähert zu erreichen. Unsere Untersuchungen über die Anfangspermeabilität haben gezeigt, daß die Eigenspannungen im allgemeinen so groß sind, daß sie nicht in allen Fällen neben den von außen angelegten Spannungen vernachlässigt werden dürfen. Infolge der Eigenspannungen ist es nicht möglich, durch Zug des Nickeldrahtes sämtliche Elementarbezirke *streng* lotrecht zur Drahtachse zu stellen, also die Bedingung $\varepsilon = 90^0$ für eine hystereselose Magnetisierungskurve zu erfüllen. Bei der Prüfung der Beziehung (2) an Nickeldraht spielen diese Abweichungen von $\varepsilon = 90^0$ keine Rolle, da der Faktor $\sin^2 \varepsilon$ in (3) bei hinreichend starkem Zug praktisch nicht von 1 verschieden ist. Wir werden sogleich zeigen, daß die durch Eigenspannungen erzeugten Abweichungen von der lotrechten Lage $\varepsilon = 90^0$ im Mittel nicht mehr als 5^0 betragen. $\varepsilon = 85^0$ ergibt aber noch $\sin^2 \varepsilon = 0{,}99$.

Dagegen bedingen schon kleine Abweichungen von $\varepsilon = 90^0$ irreversible Vorgänge, also eine Hystereseschleife mit Remanenz[1]) und Koerzitivkraft. Auf Grund der Beziehung

$$J_r = J_\infty \cdot \overline{\cos \varepsilon}$$

bildet die Remanenz J_r direkt ein Maß für die durch Eigenspannungen erzeugten Abweichungen von der zur Drahtachse lotrechten Lage $\varepsilon = 90^0$. Es ist daher prinzipiell möglich, die Größe der Eigenspannungen aus den bei Nickeldraht unter Zug gemessenen Remanenzwerten abzuschätzen und mit den aus der Anfangspermeabilität berechneten Größen zu vergleichen. Wir begnügen uns vorläufig mit qualitativen Feststellungen.

Für die Größe der Remanenz des Nickels bei Zugbelastung ist im wesentlichen das Verhältnis σ/σ_i, das in Fig. 6 aufgezeichnet ist, maßgebend. *Je größer die von außen angelegte Zugspannung σ gegenüber den Eigenspannungen σ_i ist, um so kleiner wird* $\overline{\cos \varepsilon}$, *also auch die Remanenz sein.* Wir wollen diese Vermutung sogleich mit dem experimentellen Befund, auf den wir später noch näher eingehen, vergleichen. In Fig. 7 sind die

[1]) Vgl. R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 264ff., 1930.

bei Zugbelastung an Draht A gemessenen Größen der Remanenz als Funktion des angelegten Zuges σ zusammen mit der Fig. 6 entnommenen Kurve σ/σ_i eingetragen. Das erwartete spiegelbildliche Verhalten der Größen B_r und σ/σ_i ist deutlich zu erkennen.

Da die Eigenspannungen infolge der plastischen Reckung gleichzeitig mit dem äußeren Zuge anwachsen, ist es nicht möglich, die Remanenz durch Steigerung des Zuges beliebig stark herabzusetzen. Bei Nickeldraht gelangt man zwischen der Elastizitäts- und Streckgrenze und kurz vor der Höchstbelastung zu Remanenzgrößen, die etwa 5% der Sättigungsmagnetisierung betragen. Dieser Wert würde also $\overline{\cos \varepsilon} = 0{,}05$, d. h. $\varepsilon \simeq 87^0$ entsprechen.

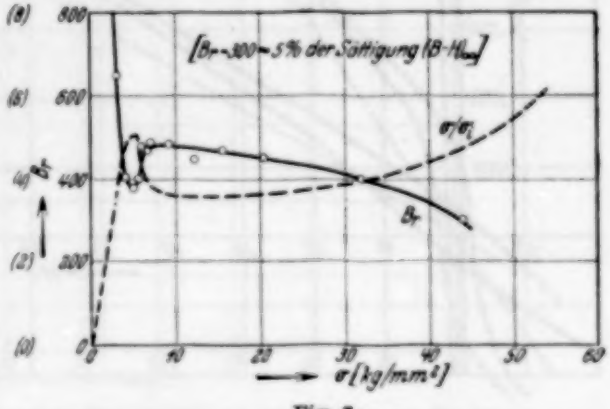


Fig. 7.
Die Remanenz B_r bei angelegtem Zug σ und der Quotient σ/σ_i (nach Fig. 6).

Eine Abweichung der praktisch gemessenen Kurven von der idealen Form (10) ist in bezug auf die Remanenz also verständlich. Ein weiterer Unterschied zwischen der Näherungslösung (10) und den gemessenen Kurven ist darin zu erwarten, daß die Suszeptibilität nicht bis zur Sättigung konstant bleibt, sondern daß die Magnetisierungskurve zwar im Anfang praktisch linear verläuft, später aber gekrümmt in die Sättigung einmündet. Diese Krümmung ist im wesentlichen auf die Schwankungen der Eigenspannungen, die Anisotropie der Magnetostriktion und die Quadrupolenergie zurückzuführen.

In Fig. 8 ist die im Ausgangszustand nach dem Glühen ($\sigma = 0$) gemessene Magnetisierungskurve des Drahtes A (900° C, 2 h) eingezeichnet. Auch die übrigen Kurven der Fig. 8 bis 15 beziehen sich auf Draht A. Da die andere Vorbehandlung des Drahtes B lediglich geringe Unterschiede hinsichtlich der Remanenz bedingt, verzichten wir auf eine Wiedergabe dieser B-Kurven.

Außer der im Ausgangszustand gemessenen Kurve ($\sigma = 0$) zeigt Fig. 8 die bei den Belastungen $\sigma = 2$ kg/mm² und $\sigma = 5$ kg/mm² aufgenommenen Magnetisierungskurven. Neben diesen Kurven ist jeweils gestrichelt der mit $C = 24$ kg/mm² nach (2) berechnete Anstieg eingetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Zug $\sigma = 2$ kg/mm² die im Ausgangszustand vorhandenen Eigenspannungen noch nicht soweit überdeckt, wie der Zug

$\sigma = 5\ \mathrm{kg/mm^2}$. *Dieses ohne jede theoretische Spekulation gewonnene Bild bestätigt, daß die Eigenspannungen des geglühten Nickeldrahtes ungefähr*

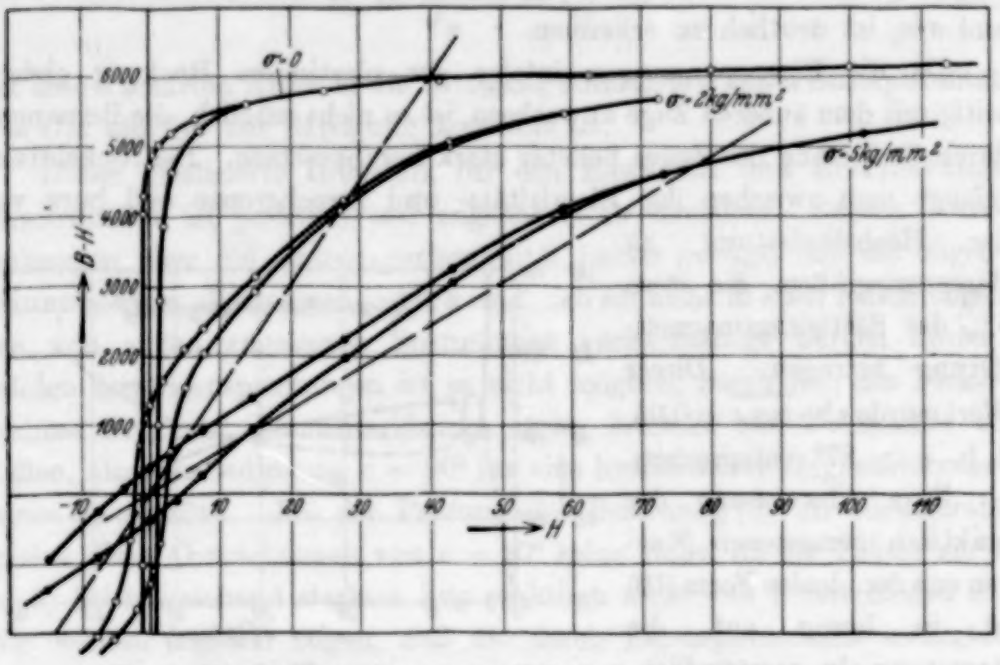


Fig. 8. Magnetisierungskurven von Nickeldraht bei angelegtem Zug σ.

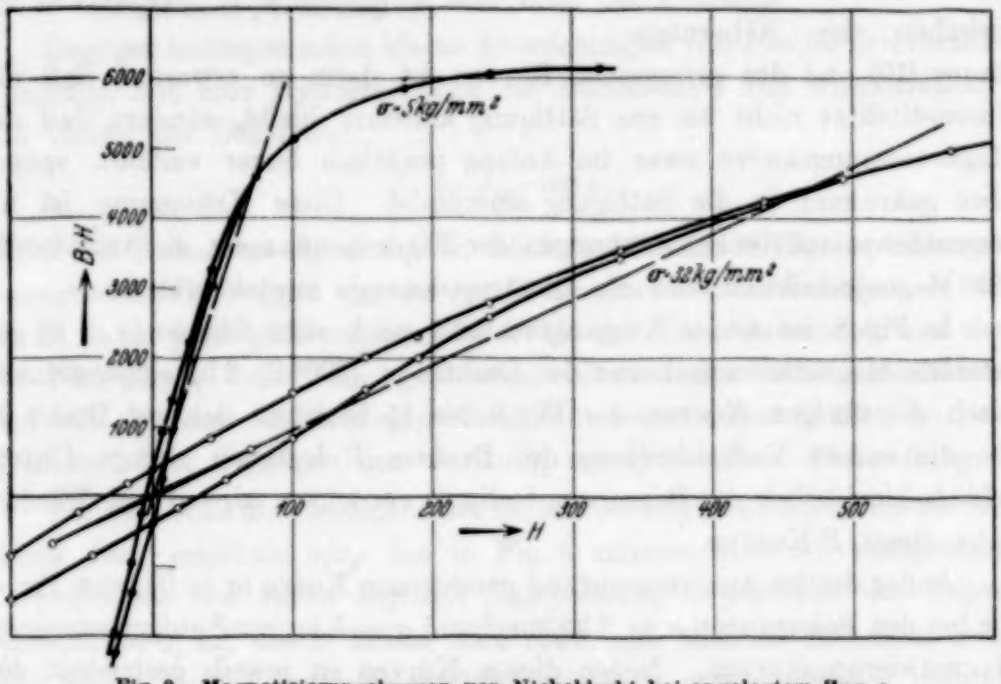


Fig. 9. Magnetisierungskurven von Nickeldraht bei angelegtem Zug σ.

$\sigma_{i_0} = 1\ \mathrm{kg/mm^2}$ *betragen, wie es die über die Anfangspermeabilität durchgeführten Rechnungen fordern.*

In Fig. 9 sind noch einmal in anderem H-Maßstab die bei $\sigma = 5$ kg/mm² und außerdem die bei $\sigma = 32$ kg/mm² aufgenommene Kurve dargestellt.

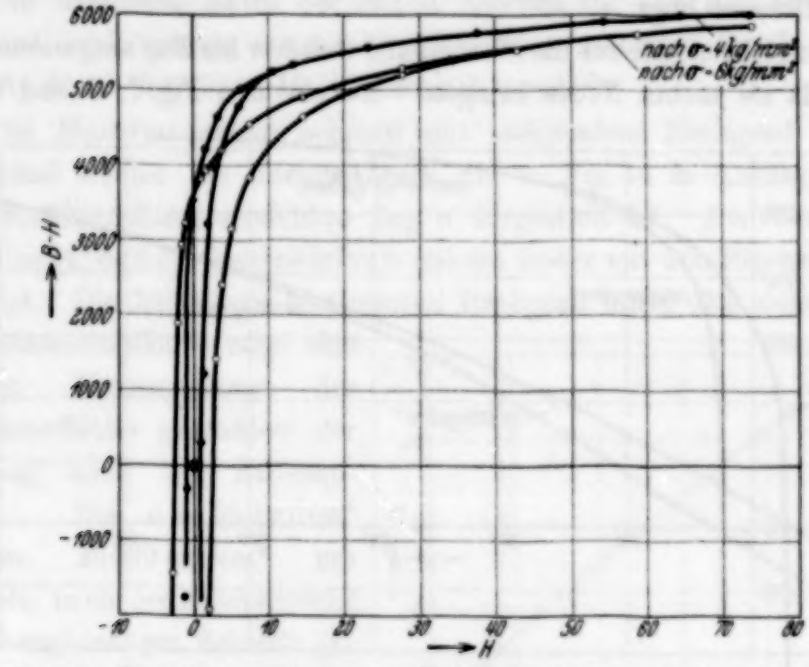


Fig. 10. Magnetisierungskurven von Nickeldraht bei verschiedenem Reckgrad nach der Entspannung vom Zug σ.

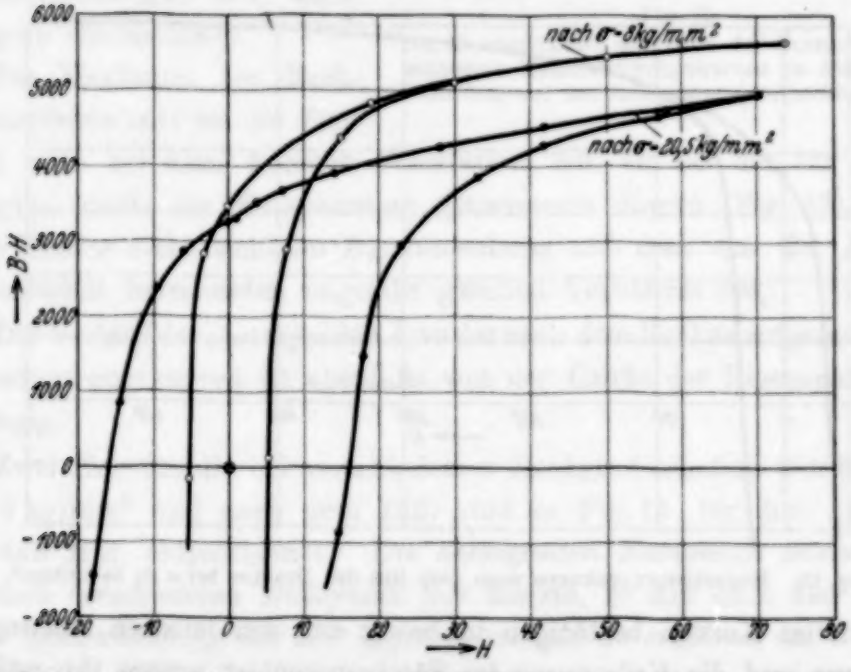


Fig. 11. Magnetisierungskurven von Nickeldraht bei verschiedenem Reckgrad nach der Entspannung vom Zug σ.

Die bei kleinerer Feldaussteuerung ($H_{max} = 70$ Oersted) für 32 kg/mm² erhaltene Kurve deckt sich mit der theoretisch berechneten Geraden und

zeigt geringe Hysterese, da das Maximum der Barkhauseneffekte[1]) — dem Maximum der differentiellen Permeabilität entsprechend — erst bei $H = 130$ Oersted liegt.

Wir verzichten hier auf die Wiedergabe weiterer bei Zug aufgenommener Kurven, da sie nichts Neues bringen. Die in den Fig. 7, 8 und 9 auf-

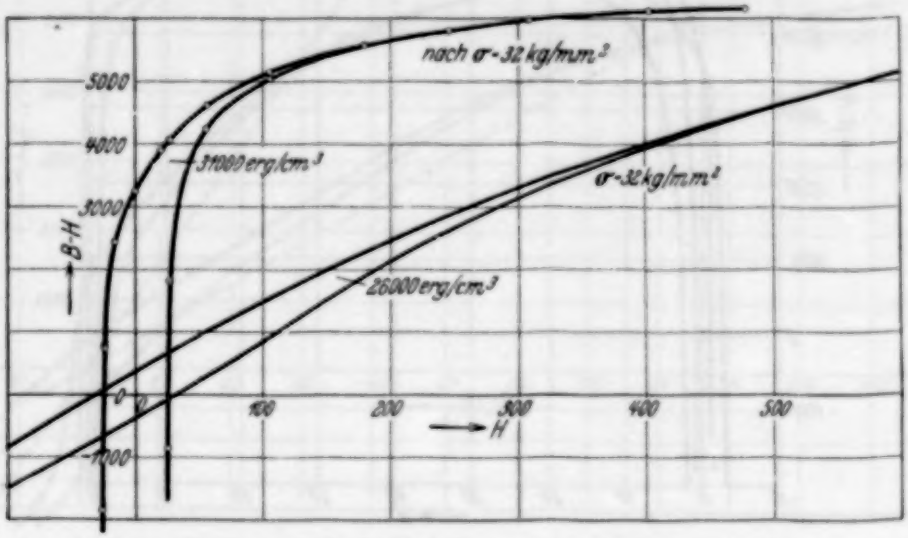


Fig. 12. Magnetisierungskurven bei angelegtem Zug $\sigma = 32$ kg/mm² und nach der Entspannung von diesem Zuge.

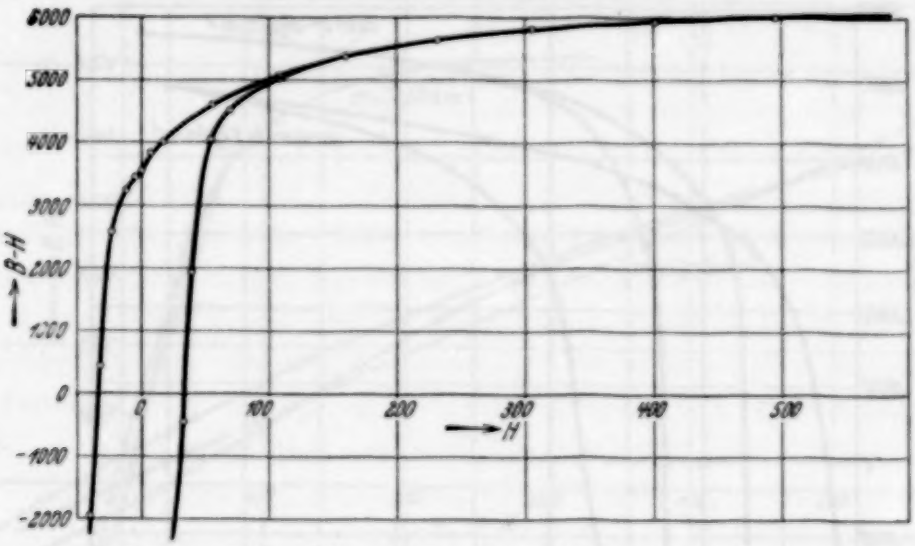


Fig. 13. Magnetisierungskurve nach dem Riß des Drahtes bei $\sigma = 54$ kg/mm².

gezeichneten Kurven bestätigen in bezug auf den linearen Anstieg, die Remanenz und die Krümmung im Sättigungsgebiet unsere theoretischen Überlegungen.

[1]) Barkhauseneffekte wurden mittels Wasserwiderstand, Verstärker und Telephon abgehört. Vgl. F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929.

Einige nach der Entspannung vom Zuge σ bei $\sigma = 0$ gemessene Magnetisierungskurven sind in den Fig. 10 bis 13 dargestellt.

Die *Remanenz* bleibt bei diesen Kurven für alle Reckgrade nahezu konstant und beträgt etwa 0,55 $(B - H)_\infty$, während für Isotropie der ε Werte $B_r = 0{,}5\ (B - H)_\infty$ berechnet wurde[1]).

Die *Hystereseverluste* nehmen mit steigendem Reckgrad zu. Entsprechend wächst die *Koerzitivkraft*, die in Fig. 14 in Abhängigkeit von dem vorübergehend erreichten Zug σ dargestellt ist. Der Vergleich mit Fig. 5 zeigt, daß die Koerzitivkraft nahezu linear mit den Eigenspannungen ansteigt. Die bei einem bestimmten Reckgrad unter Zug aufgenommene Magnetisierungskurve zeigt eine geringe Verminderung der Hysteresefläche gegenüber der Messung nach der Entspannung. Bei $\sigma = 32$ kg/mm² wurden 26000 erg/cm³ pro Schleife, nach der Entspannung 31000 erg/cm³ pro Schleife gefunden (Fig. 12), bei anderen Spannungsbeträgen z. T. noch geringere Unterschiede.

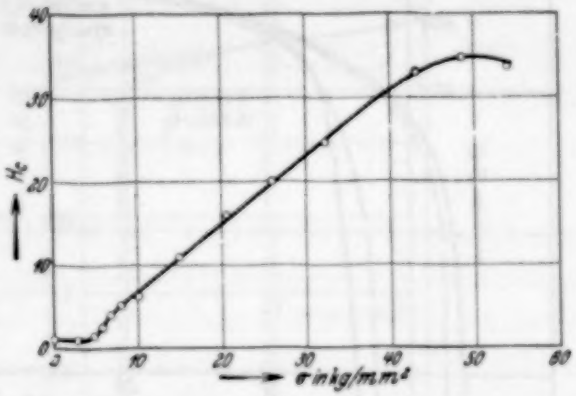


Fig. 14.
Die Koerzitivkraft der nach der Entspannnng gemessenen Magnetisierungskurven in Abhängigkeit von dem vor der Entspannung erreichten Zug σ.

Das Maximum der Barkhauseneffekte tritt bei der Zugkurve etwa bei 5mal höheren Feldstärken ein, als bei der für gleichen Reckgrad nach der Entspannung gemessenen Kurve (Fig. 12). Auch dieser Faktor steht wohl im Zusammenhang mit dem aus der Anfangspermeabilität berechneten ungefähr gleichen Verhältnis σ/σ_i.

Der Verlauf der absteigenden Äste der nach dem Recken aufgenommenen Magnetisierungskurven ist ebenfalls von der Größe der Eigenspannungen abhängig.

Zwei Kurven, die bei verschiedenem Reckgrad erhalten wurden (nach $\sigma = 8$ kg/mm² und nach dem Riß) sind in Fig. 15 für den Abszissenmaßstab H/σ_i eingezeichnet. *Die absteigenden Kurvenäste stimmen trotz des stark verschiedenen Reckgrades fast überein, so daß auch hier ein einfacher Zusammenhang mit den Eigenspannungen zu erkennen ist.*

Die aus der Anfangspermeabilität abgeleiteten Ergebnisse stehen also befriedigend im Einklang mit den aus den Kurvenmessungen gewonnenen.

---

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 267, 1930, Gl. (12).

4. Die Magnetisierungskurven des elastisch und plastisch gebogenen Nickeldrahtes. a) *Elastische Biegung.* Der Einfluß bestimmter willkürlicher Spannungsverteilungen auf die Form der Magnetisierungskurve wurde im Anschluß an die bei Nickel unter Zug erhaltenen Ergebnisse kurz diskutiert[1]). Wir wollen nun diese Betrachtungen für einen Spezialfall genauer durchführen und mit experimentellen Ergebnissen vergleichen.

Durch *elastische Biegung* eines Drahtes werden Spannungen hervorgerufen, die den Drahtquerschnitt in eine Zug- und eine Druckhälfte teilen, also magnetisch etwa ebenso wirken, wie die bei den früheren

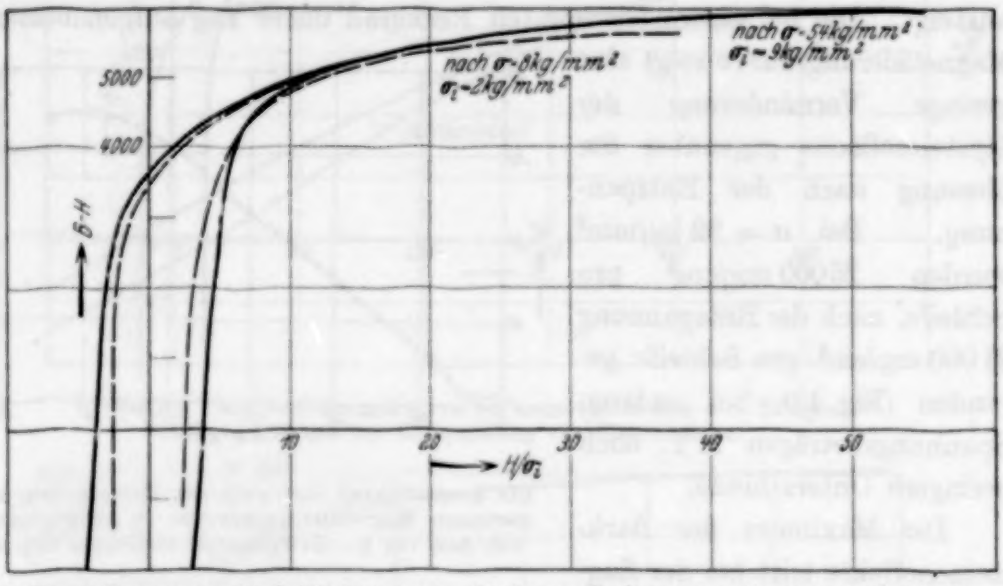


Fig. 15. 2 Kurven von Nickeldraht bei verschiedenem Reckgrad im Abszissenmaßstab H/σ_i.

Überlegungen willkürlich angenommenen Spannungsverteilungen. Forrer hat die Magnetisierungskurven von Nickeldraht gemessen, der zur Aufrechterhaltung von Biegespannungen in eine Kapillare gesteckt wurde, nachdem ihm durch eine mehr oder weniger komplizierte plastische Vorbehandlung eine bleibende Krümmung erteilt worden war[2]). Forrer erhielt Magnetisierungskurven, die ganz ähnlich verlaufen, wie die von uns bei Biegung gemessene Kurve (Fig. 16). Wir entnehmen dieser Kurve das experimentelle Ergebnis, daß fast sämtliche Bezirke der Druckhälfte des Drahtquerschnitts ($\varepsilon = 0^0$!) in einem einzigen großen Barkhausensprung umklappen, während die Zugbezirke ($\varepsilon = 90^0$) eine der „Rechteckschleife" der Druckbezirke überlagerte, im Anfang lineare Magnetisierung liefern[3]), wobei die Remanenz in Übereinstimmung mit den

[1]) Vgl. R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 674ff, 1930.
[2]) M. R. Forrer, Journ. de phys. (6) **7**, 109, 1926; (6) **10**, 247, 1929.
[3]) Vgl. R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 679, 1930, Fig. 9.

Messungen Forrers die Hälfte der Sättigungsmagnetisierung beträgt. Die Druckbezirke klappen also nicht — wie nach der von Becker entwickelten rein statischen Theorie zu erwarten wäre — bei verschiedenen, vom Betrage der wirksamen Druckspannungen abhängigen Feldstärken um. Dieses Ergebnis ist hier noch überraschender als bei den Preisachschen Versuchen[1]), da bei Biegung die Spannungen zwar parallel gerichtet

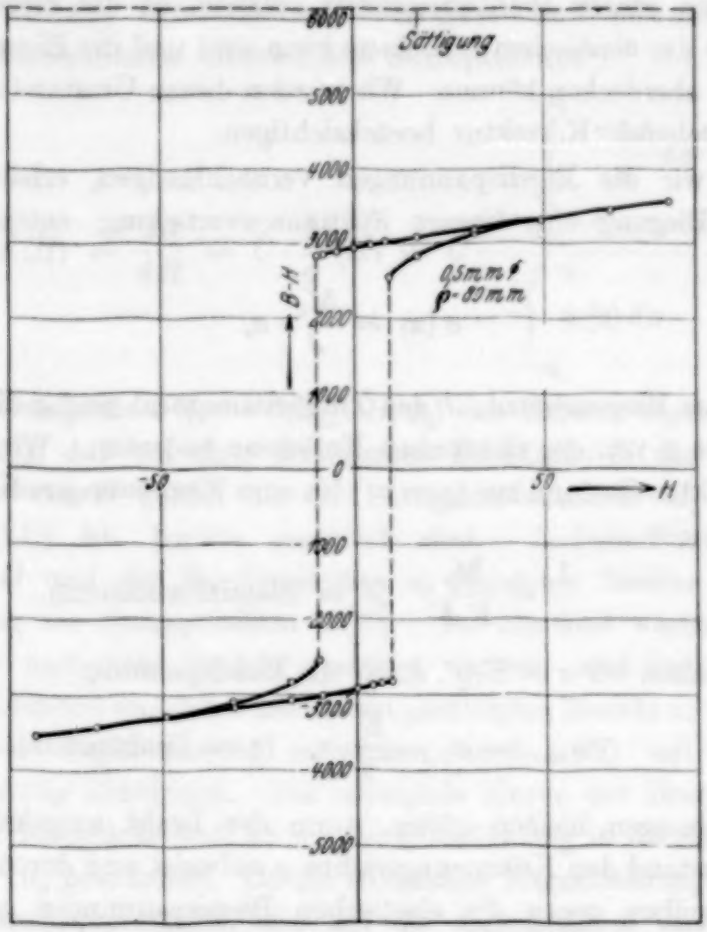


Fig. 1. Magnetisierungskurve von Nickeldraht bei Biegung.

werden, aber alle Beträge zwischen Null und der maximalen Randspannung annehmen, während bei den von Preisach durch Zug erzeugten großen Sprüngen die Spannung über den ganzen Querschnitt parallel *und* konstant bleibt.

Die neuen Untersuchungen von Sixtus und Tonks[2]) haben gezeigt, daß der Verlauf der großen Barkhauseneffekte von dynamischen Vorgängen beherrscht wird, daß also eine auf statischen Energiebetrachtungen auf-

[1]) F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929.
[2]) K. Sixtus u. L. Tonks, l. c., Phys. Rev. **37**, 930, 1931.

gebaute Theorie *allein* zur Erklärung der irreversiblen Prozesse nicht ausreichen kann[1]). Wir müssen uns daher vorläufig bei der Deutung der durch Biegung erzeugten Magnetisierungskurven auf die Berechnung der reversiblen Kurventeile beschränken.

Für unsere Rechnung nehmen wir zunächst an, daß die Biegespannungen groß gegen die Eigenspannungen des Materials seien. Diese Annahme ist nicht für den *ganzen* Drahtquerschnitt zulässig, da die Biegespannungen in der Nähe der elastischen Nullebene klein sind und die Eigenspannungen daher nicht überdecken können. Wir werden diesen Umstand später durch eine entsprechende Korrektur berücksichtigen.

Wenn wir die Eigenspannungen vernachlässigen, erhalten wir bei elastischer Biegung eine lineare Spannungsverteilung, entsprechend der Beziehung

$$\sigma(x) = \frac{M_b}{J} \cdot x, \tag{12}$$

wenn M_b das Biegemoment, J das Trägheitsmoment und σ die Spannung im Abstande x von der elastischen Nullebene bedeuten. Wird der Draht vom gestreckten Zustand aus ($\varrho = \infty$) bis zum Krümmungsradius ϱ *elastisch* gebogen, so gilt

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{M_b}{EJ}, \quad (E = \text{Elastizitätsmodul}). \tag{13}$$

Mit (12) erhalten wir $\sigma = E/\varrho \,.\, x$, für die Randspannung

$$\sigma_{max} = \sigma_0 = \frac{E}{\varrho} \cdot r, \quad (r = \text{Drahtradius}). \tag{14}$$

Diese Beziehungen bleiben gültig, wenn der Draht umgekehrt im entspannten Zustand den Krümmungsradius ϱ aufweist und durch Einführung in eine Kapillare gegen die elastischen Biegespannungen gestreckt gehalten wird.

Wenn wir die Magnetisierungskurve des gebogenen Nickeldrahtes von der Sättigung aus mit abnehmender Feldstärke verfolgen (absteigender Ast), so bleibt die Magnetisierung der Druckbezirke ($\varepsilon = 0^0$) im wesentlichen ungeändert. Wir dürfen daher die reversible Magnetisierungskurve der Zugbezirke ($\varepsilon = 90^0$) ohne Rücksicht auf das Verhalten der Druckbezirke berechnen. Um die Gesamtkurve zu erhalten, überlagern wir nachträglich die theoretisch abgeleitete „Zugkurve" der experimentell nachgewiesenen Rechteckschleife der Druckbezirke, deren Höhe wegen der

[1]) Vgl. S. 554.

Teilung des Drahtquerschnitts in eine Zug- und eine Druckhälfte durch die Remanenz $J_r = 0{,}5\,J_\infty$ gegeben ist.

Wir berechnen die Magnetisierungskurve der Zughälfte des Drahtquerschnitts auf Grund der bei Nickel unter Zug enthaltenen Näherungslösung $J = C/\sigma \cdot H$. Da die Zugspannungen σ nicht über den ganzen Querschnitt hin konstant sind, müssen wir über die vorhandenen Zugspannungen mitteln. Wir erhalten die in diesem Falle mit der reversiblen Suszeptibilität identische differentielle Suszeptibilität[1])

$$\varkappa(H) = \frac{dJ}{dH} = C \cdot \overline{\frac{1}{\sigma}(H)} = C \frac{\int_{\sigma = \frac{C}{J_\infty} \cdot H}^{\sigma_0} \frac{n(\sigma)}{\sigma}\, d\sigma}{\int_{-\sigma_0}^{+\sigma_0} n(\sigma)\, d\sigma}. \qquad (15)$$

Die Integrationsgrenzen ($\sigma = C/J_\infty \,.\, H, \sigma_0$) des Zählers ergeben sich aus der Bedingung, daß bei einer bestimmten Feldstärke H alle Spannungsbereiche, für die H größer als die Sättigungsfeldstärke $H_s = J_\infty/C \cdot \sigma$ [Gleichung (11)] ist, bereits gesättigt sind. Lediglich die zwischen $\sigma = C/J_\infty \,.\, H$ und der Randspannung σ_0 liegenden Bezirke liefern also einen Beitrag zur Suszeptibilität $\varkappa(H)$. Da also mit wachsender Feldstärke mehr und mehr Bezirke gesättigt werden, und nur die übrigen stärker verspannten und daher noch nicht gesättigten Bezirke an der weiteren Änderung der Magnetisierung mitwirken, muß $\varkappa(H)$ mit wachsender Feldstärke stetig abnehmen. Die reversible Kurve der Druckbezirke ist also von der Feldstärke Null ab bis zur Einmündung in die Sättigung bei $H_s = J_\infty/C \cdot \sigma_0$ gekrümmt. Da die technische Magnetisierungskurve stets auf den Gesamtquerschnitt, also auf die ungesättigten *und* gesättigten Bezirke bezogen wird, muß der Nenner von (15) zwischen $-\sigma_0$ und $+\sigma_0$ integriert werden.

Für einen Kreisquerschnitt und linearen Biegungsspannungsverlauf $\sigma = \sigma_0/r \cdot x$ erhalten wir die Verteilungsfunktion

$$n(\sigma)\, d\sigma = \text{const} \cdot df(\sigma)$$

mit $df(\sigma) = 2 \,.\, \sqrt{r^2 - x(\sigma)^2}\, dx(\sigma)$ und $x(\sigma) = r/\sigma_0 \,.\, \sigma$. Daraus ergibt sich

$$n(\sigma)\, d\sigma = 2 \,.\, \text{const} \,.\, r^2 \sqrt{1 - (\sigma/\sigma_0)^2}\, d\sigma/\sigma_0.$$

[1]) Vgl. R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 676, 1930.

Mit $2\int_{\sigma/\sigma_0}^{1}\sqrt{1-(\sigma/\sigma_0)^2}\,d\sigma/\sigma_0 = \pi/2$ und $\sigma = C/J_\infty \,.\, H = 0{,}049\,H$ erhalten wir für Nickel schließlich

$$\varkappa(H) = \frac{dJ}{dH} = \frac{C}{\sigma_0}\cdot\frac{2}{\pi}\int_{\sigma/\sigma_0 \,=\, 0{,}049\,H/\sigma_0}^{1}\frac{\sqrt{1-(\sigma/\sigma_0)^2}}{\sigma/\sigma_0}\,d\frac{\sigma}{\sigma_0}. \qquad (16)$$

Aus der Suszeptibilität C/σ_0 eines unter der konstanten Zugspannung σ_0 stehenden Drahtes läßt sich also durch Multiplikation mit dem von H abhängigen Integralfaktor die Suszeptibilität desjenigen Drahtes berechnen, der bei elastischer Biegung die Randspannung σ_0 aufweist.

$\varkappa\,.\,\sigma_0$ ist — nach (16) graphisch integriert — als Funktion von H/σ_0 in Fig. 17a dargestellt. Infolge der Vernachlässigung der Eigenspannungen wird nach (16) $\varkappa \to \infty$ für $H = 0$. Da (16) ein Näherungsgesetz darstellt, das wegen der Eigenspannungen nur für hinreichend große Feldstärken gilt, korrigieren wir die nach (16) berechnete Suszeptibilität im Gebiet kleiner Feldstärken unter Berücksichtigung der Eigenspannungen. In Fig. 17a sind die für die Eigenspannungen $\sigma_i = {}^1/_{10}\,\sigma$ (a) und $\sigma_i = {}^1/_5\,\sigma$ (b) mittels der für die Anfangspermeabilität abgeleiteten Beziehung (5) abgeschätzten Korrektionen eingezeichnet. Je größer die Eigenspannungen sind, um so größer ist die Sättigungsfeldstärke derjenigen Bezirke, die die geringste Verspannung aufweisen und um so größer ist infolgedessen das Anfangsfeldstärkengebiet, indem die reversible Suszeptibilität fast konstant bleibt.

Die durch die Druckbezirke erzeugte Remanenz beträgt $J_r = 0{,}5\,J_\infty$. Durch Überlagerung der Zugkurve über die Rechteckschleife der Druckbezirke erhalten wir den absteigenden Ast der Magnetisierungskurve

$$J = 0{,}5\,J_\infty + \int_0^H \varkappa(H)\,dH. \qquad (17)$$

Die für Nickel ($J_\infty = 490$) nach (17) durch graphische Integration aus (16) berechnete Magnetisierungskurve ist in Fig. 17b im Abszissenmaßstab H/σ_0 dargestellt.

Wir wollen diese theoretisch abgeleitete Magnetisierungskurve des elastisch gebogenen Nickeldrahtes mit unserem experimentellen Befund vergleichen. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, mußten wir die Forrerschen Versuche in etwas abgeänderter Weise wiederholen und ergänzen.

Die Nickeldrähte wurden an der Luft durch Stromdurchgang einige Sekunden bis zur hellen Rotglut erhitzt und rasch abgekühlt. Sie wurden durch diese Behandlung zu weich, um merkliche elastische Biegungen

auszuhalten. Daher wurden die Drähte nach dem Glühen durch plastisches Recken verfestigt und bis zum bleibenden Krümmungsradius ϱ von Hand plastisch gebogen. Durch Einführung in eine Kapillare wurden die Drähte — wie bei den Forrerschen Versuchen — unter Biegungsspannungen gehalten. Die „Biegungskurven" wurden mit der gleichen Versuchsanordnung gemessen, wie die „Zugkurven". Die großen Barkhausen-

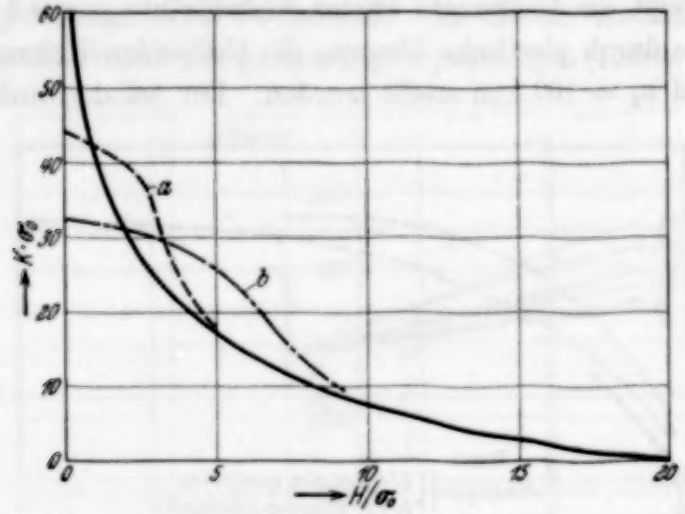


Fig. 17a. Die differentielle Suszeptibilität bei Biegung (Theorie). σ_0 = Randspannung, a kleine Eigenspannungen ($\sigma_i \cong {}^1/_{10}\,\sigma_0$), b große Eigenspannungen ($\sigma_i \cong {}^1/_5\,\sigma_0$).

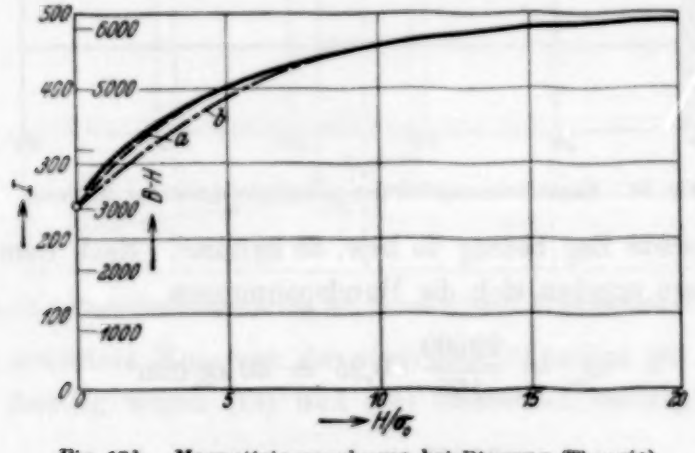


Fig. 17b. Magnetisierungskurve bei Biegung (Theorie).

sprünge wurden durch Verstärker und Telephon abgehört und bei sehr langsamer Feldänderung mittels eines Wasserwiderstandes ballistisch gemessen.

Für den Vergleich mit der Theorie wurde die Randspannung σ_0 nach (14) aus $\sigma_0 = E/\varrho \,.\, r$ berechnet. ϱ ist der Krümmungsradius nach dem Herausnehmen aus der Kapillaren. Diese Berechnung ist auch als Annäherung nur dann zulässig, wenn ein möglichst günstiges Verhältnis zwischen den

Biegungs- und Eigenspannungen ($\sigma > \sigma_i$) gewählt wird, d. h. die nach einer bestimmten Reckverfestigung maximal tragbare *elastische* Biegung. Der beim Recken angewandte Zug durfte daher nicht zu groß gewählt werden; anderenfalls muß die durch die plastische Reck- und Biegevorbehandlung erzeugte Eigenspannungsverteilung berücksichtigt werden, Wir werden diese Verhältnisse später genauer diskutieren.

Fig. 18 zeigt die Meßpunkte zweier Nickeldrähte von 0,5 mm Durchmesser, denen durch plastische Biegung die bleibenden Krümmungsradien $\varrho_1 = 165$ und $\varrho_2 = 100$ mm erteilt wurden. Der bei der vorhergehenden

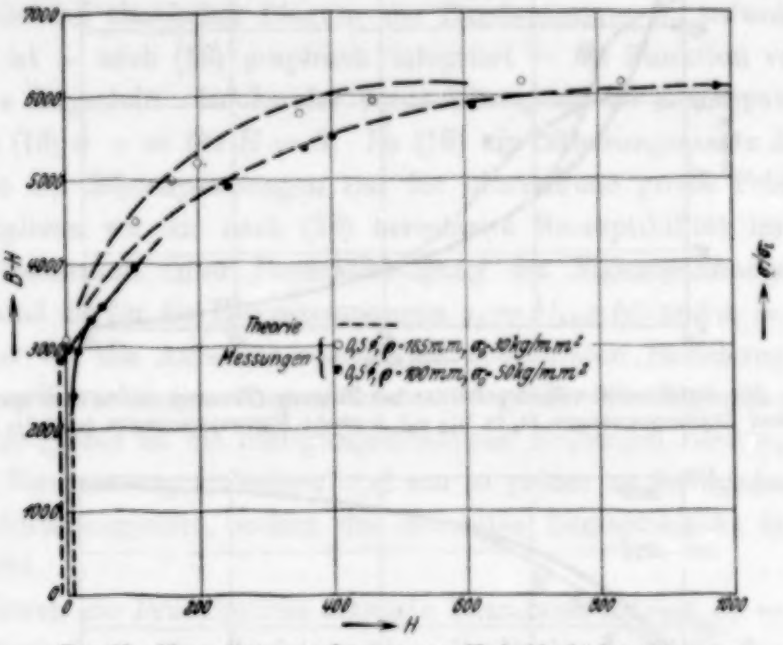


Fig. 18. Magnetisierungskurven von Nickeldraht bei Biegung.

Reckung erreichte Zug betrug 25 bzw. 35 kg/mm². Nach dem Einführen in die Kapillare ergeben sich die Randspannungen

$$\sigma_{0_1} = \frac{20\,000}{165} \cdot 0{,}25 = 30\ \text{kg/mm}^2$$

und

$$\sigma_{0_2} = \frac{20\,000}{100} \cdot 0{,}25 = 50\ \text{kg/mm}^2.$$

Zum Vergleich der Messung mit der Theorie wurden in Fig. 18 die aus der Kurve Fig. 17b für die speziellen Randspannungen $\sigma_0 = 30$ und $\sigma_0 = 50$ kg/mm² abgeleiteten theoretischen Kurven eingezeichnet. Eine bessere Übereinstimmung, als die durch Fig. 18 dargestellte, kann bei Berücksichtigung der nur angenähert zutreffenden, der Rechnung zugrunde gelegten Spannungsverteilung nicht erwartet werden.

In den Fig. 16 und 19 sind die Kurven verschiedener Nickeldrähte von 0,5 mm Durchmesser dargestellt, bei denen der Krümmungsradius ϱ zwischen 70 und 200 mm variiert wurde. Der Übersichtlichkeit wegen ist in Fig. 19 nur eine Kurve ($\varrho = 70$ mm) vollständig aufgezeichnet, während von den übrigen Kurven nur die absteigenden Äste und die Ansatzpunkte der großen Barkhauseneffekte wiedergegeben werden. Die Feldaussteuerung beträgt etwa 80 Oersted. In diesem Anfangsfeldstärkengebiet ist die für Drähte mit großen Eigenspannungen (Kurve $\varrho = 70$ mm)

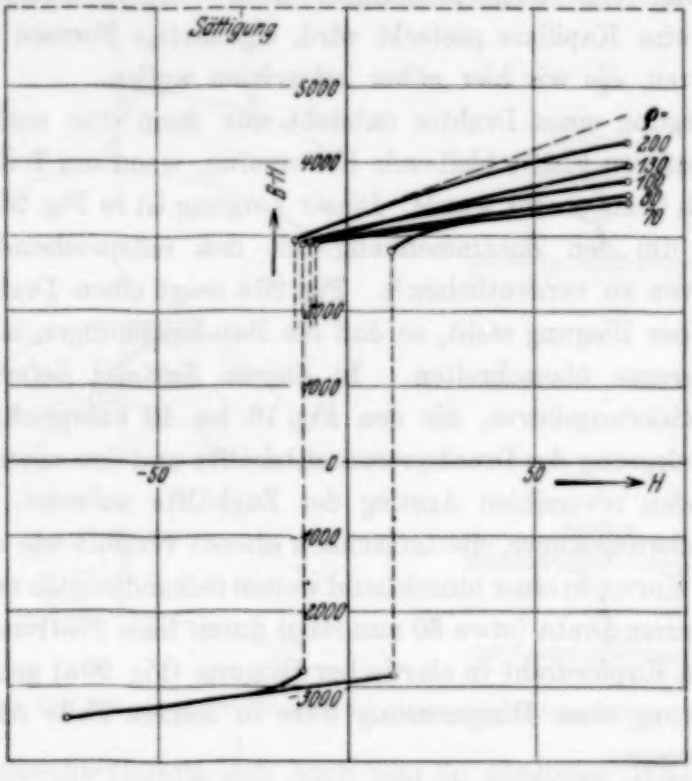


Fig. 19. Magnetisierungskurven bei verschiedenen Krümmungsradien ϱ.

theoretisch erwartete Konstanz des reversiblen Anstiegs gut erfüllt. Die für diesen Anstieg wegen (14) und (16) theoretisch verlangte Beziehung

$$\varkappa_{H=0} \approx \text{const} \cdot \varrho$$

wird innerhalb der durch die Eigenspannungen gesetzten Gültigkeitsgrenzen bestätigt (vgl. Fig. 19).

Die Remanenz beträgt in Übereinstimmung mit unseren Erwartungen stets nahezu $B_r = 0{,}5 \cdot (B - H)_\infty \approx 3100$. Die Koerzitivkräfte, also die Sprungfeldstärken der großen Effekte, schwanken bei den gebogenen Nickeldrähten etwa zwischen 6 und 15 Oersted und nehmen innerhalb dieser Grenzen mit wachsendem, durch die *plastische* Vorbehandlung

erzeugten Reckgrad der Drähte zu. Besonders niedrige Sprungfeldstärken (etwa 4 Oersted) lassen sich erzielen, wenn man statt der Verfestigung durch Zug plastische Torsion als Vorbehandlung anwendet. Dadurch ergibt sich eine für die nachträgliche Anwendung von Biegung günstigere Eigenspannungsverteilung als bei Reckung durch Zug. Eine eindeutige Abhängigkeit der Koerzitivkraft von dem Grade der *elastischen* Biegung konnte bei Nickeldrähten nicht festgestellt werden.

b) Plastische Biegung. Oft erhält man bei Nickeldraht, der zur Aufrechterhaltung von Biegespannungen nach vorhergehender plastischer Biegung in eine Kapillare gesteckt wird, eigenartige Formen der Magnetisierungskurven, die wir hier näher betrachten wollen.

Bei Biegung eines Drahtes entsteht nur dann eine nach dem Fortlassen der äußeren Kräfte bleibende Krümmung, wenn ein Teil des Drahtes überelastisch beansprucht wurde. Dieser Vorgang ist in Fig. 20 schematisch dargestellt, um den Zusammenhang mit den entsprechenden Magnetisierungskurven zu verdeutlichen[1]). Fig. 20a zeigt einen Draht, der unter rein elastischer Biegung steht, so daß die Randspannungen noch nicht die Elastizitätsgrenze überschreiten. In diesem Zustand liefert der Draht eine Magnetisierungskurve, die den Fig. 16 bis 19 entspricht, also einen großen Einzelsprung der Druckquerschnittshälfte und den unserer Rechnung entsprechenden reversiblen Anstieg der Zughälfte aufweist. Wir haben die Magnetisierungskurve, die tatsächlich ebenso verläuft wie die in Fig. 16 dargestellte Kurve, in einer hinreichend weiten Sekundärspule aufgenommen, in der ein kurzer Draht (etwa 60 mm lang) durch loses Festbinden an einem gekrümmten Kupferdraht in elastischer Biegung (Fig. 20a) gehalten wurde. Die Ausführung einer Ringmessung wäre in diesem Falle natürlich auch möglich gewesen.

Wird der Draht überelastisch gebogen, so tritt eine plastische Reckung bzw. Stauchung der Biegungsrandzonen ein. Dadurch entsteht eine Spannungsverteilung, die in Fig. 20b schematisch dargestellt ist. Nach dem Loslassen der äußeren Kräfte streckt sich der Draht nicht wieder vollständig, sondern behält infolge der plastischen Verformung der Randzonen eine bleibende Krümmung (Krümmungsradius ϱ) und eine Spannungsverteilung, die aus zwei Druckschichten D_1 und D_2 und zwei Zugschichten besteht (Fig. 20c). Eine in diesem Zustand (Krümmung nach plastischer Biegung) aufgenommene Magnetisierungskurve ist in Fig. 21 aufgezeichnet.

---

[1]) Während einer Vortragsdiskussion wurde ich von Herrn W. Boas und Frhrn. v. Göler auf die Spannungsverteilung bei plastischer Biegung aufmerksam gemacht.

Diese Kurve wurde einer Arbeit von Forrer[1]) entnommen; sie stimmt mit unseren entsprechenden Messungen überein.

Das Auftreten zweier Einzelsprünge bei verschiedenen Feldstärken (26 und 12 Oersted) ist jetzt ohne weiteres verständlich. Der eine Sprung ist dem äußeren, plastisch gereckten Druckgebiet D_1, der andere dem inneren, gegenüber dem Ausgangszustand plastisch kaum veränderten Druckgebiet D_2 zuzuschreiben. Ein vorzeitiges „Mitreißen" der äußeren Bezirke D_1 durch das Umklappen der inneren Bezirke D_2 wird durch das dazwischen liegende Zuggebiet verhindert. Den irreversiblen Prozessen

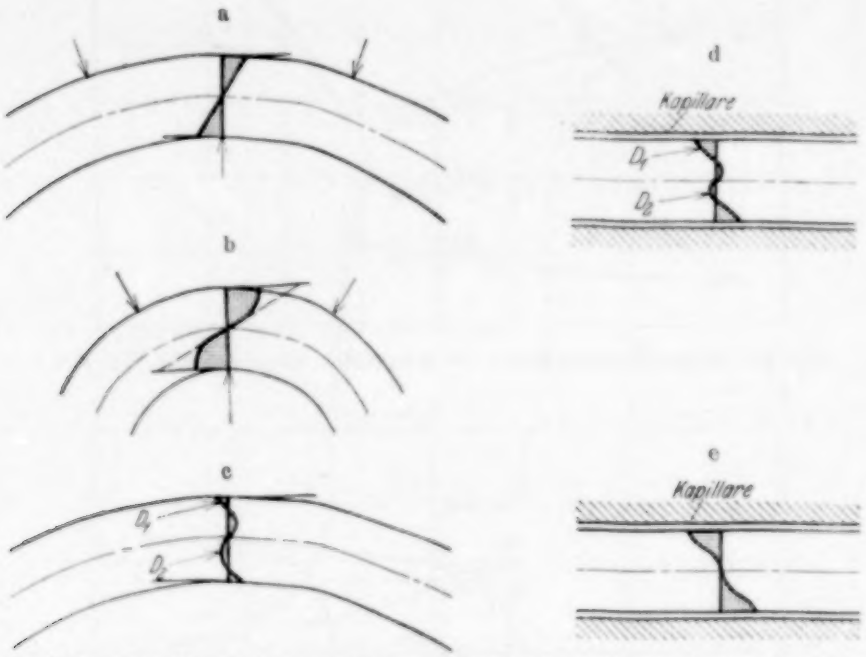


Fig. 20. Schema der Spannungsverteilungen bei elastischer und plastischer Biegung.

der Druckbezirke überlagern sich auch hier in ähnlicher Weise wie bei elastischer Biegung die reversiblen Vorgänge der beiden Zugschichten. Wird der plastisch gebogene Draht (Fig. 20c) unter Vermeidung einer nochmaligen plastischen Biegung in eine Kapillare gesteckt, so entsteht je nach den Krümmungsverhältnissen entweder eine Fig. 20d oder eine Fig. 20e ähnliche Spannungsverteilung. Eine geringe elastische Biegung reicht nicht aus, das innere Druckgebiet D_2 völlig aufzuheben. Es entsteht dann also lediglich eine Vergrößerung des äußeren und gleichzeitig eine Verkleinerung des inneren Druckgebietes D_2. Wir erhalten die in Fig. 22 dargestellte Magnetisierungskurve. Infolge der Vergrößerung des äußeren Druckgebietes D_1 entsteht ein größerer Einzelsprung, während die Biegungs-

[1]) M. R. Forrer, l. c., Journ. de phys. (6) 7, 109, 1926, Fig. 13.

verspannung des inneren Druckgebietes D_2 wegen der Eigenspannungen für einen Einzelsprung bei kleinen Feldstärken nicht mehr ausreicht. An

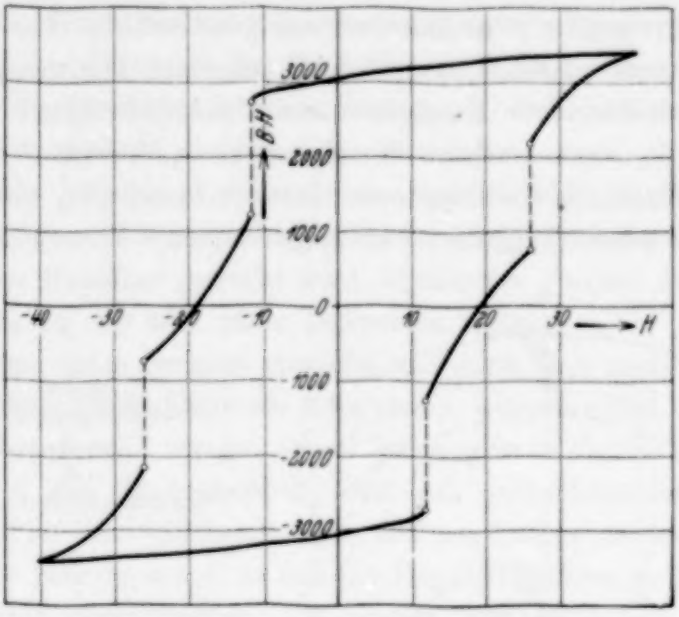


Fig. 21. Magnetisierungskurve bei plastischer Biegung nach Fig. 20 c.

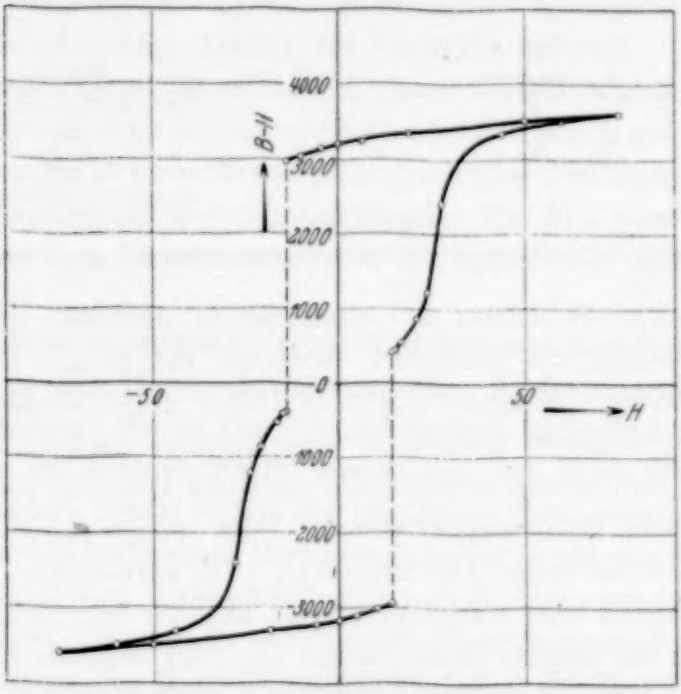


Fig. 22. Magnetisierungskurve bei Biegung nach Fig. 20 d.

Stelle dieses Einzelsprunges erscheint daher bei größeren Feldstärken lediglich ein Maximum kleinerer Barkhauseneffekte, das sich im Telephon

abhören läßt und in der Magnetisierungskurve deutlich als ein Maximum der differentiellen Permeabilität zu erkennen ist. Auf diese Weise entstehen „eingeschnürte" Schleifen (Fig. 22).

Auch bei Drähten, die von vornherein große Eigenspannungen aufweisen, ist es offenbar nicht möglich, bei elastischer Biegung die ganze Druckhälfte so stark zu verspannen, daß alle Druckbezirke gleichzeitig umklappen. Es wird nur in einer je nach dem Grad der elastischen Biegung größeren oder kleineren Randschicht ein Einzelsprung auftreten, während die übrigen

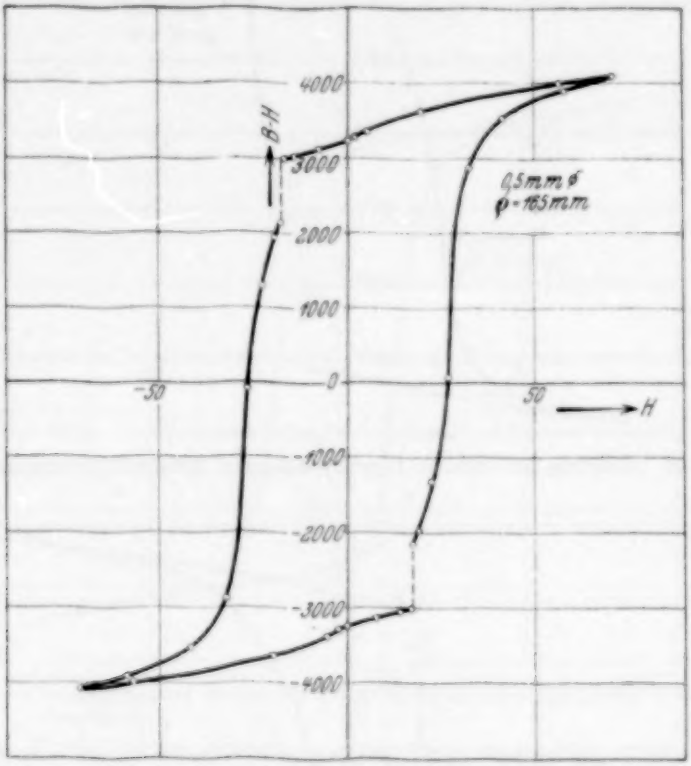


Fig 23. Biegung bei starken Eigenspannungen (geringe Krümmung).

in der Nähe der elastischen Nullebene liegenden Druckbezirke bei größeren Feldstärken in zahlreichen einzelnen Barkhauseneffekten umklappen, so daß die Wirkung starker Eigenspannungen auf die Magnetisierung bei Biegung ganz ähnlich ist, wie die Wirkung einer durch plastische Biegung erzeugten Spannungsverteilung. Im ersten Falle handelt es sich um ungleichmäßig verteilte Eigenspannungen, im zweiten um eine mehr oder weniger geordnete Spannungsverteilung, die beide in der Umgebung der elastischen Nullebene von den Biegespannungen nicht so weit überdeckt werden können, daß die Voraussetzung reiner Biegungskurven (Fig. 18 und 19) erfüllt ist. Es entstehen daher in beiden Fällen „eingeschnürte" Schleifen.

Die Fig. 23 bis 25 zeigen Biegungsmagnetisierungskurven des bis zum Riß gezogenen Nickeldrahtes, dessen normale Kurve in gestrecktem Zu-

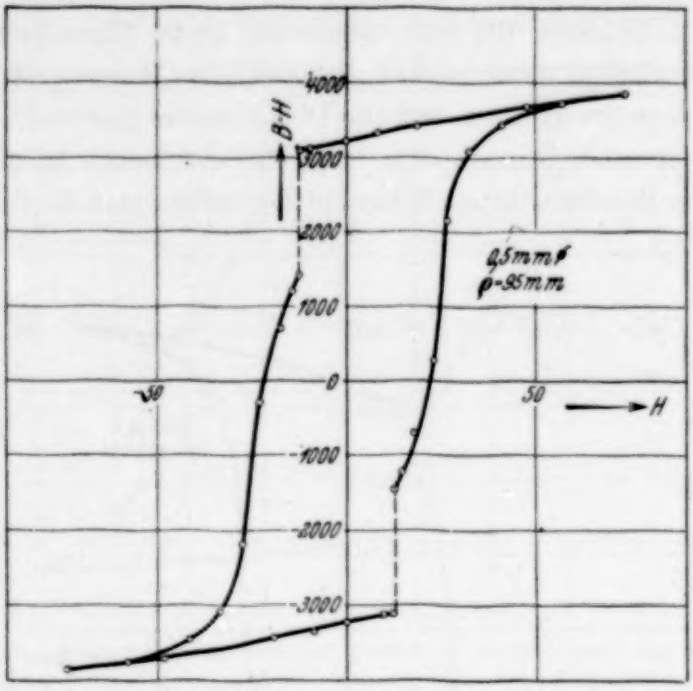


Fig. 24. Biegung bei starken Eigenspannungen (größere Krümmung).

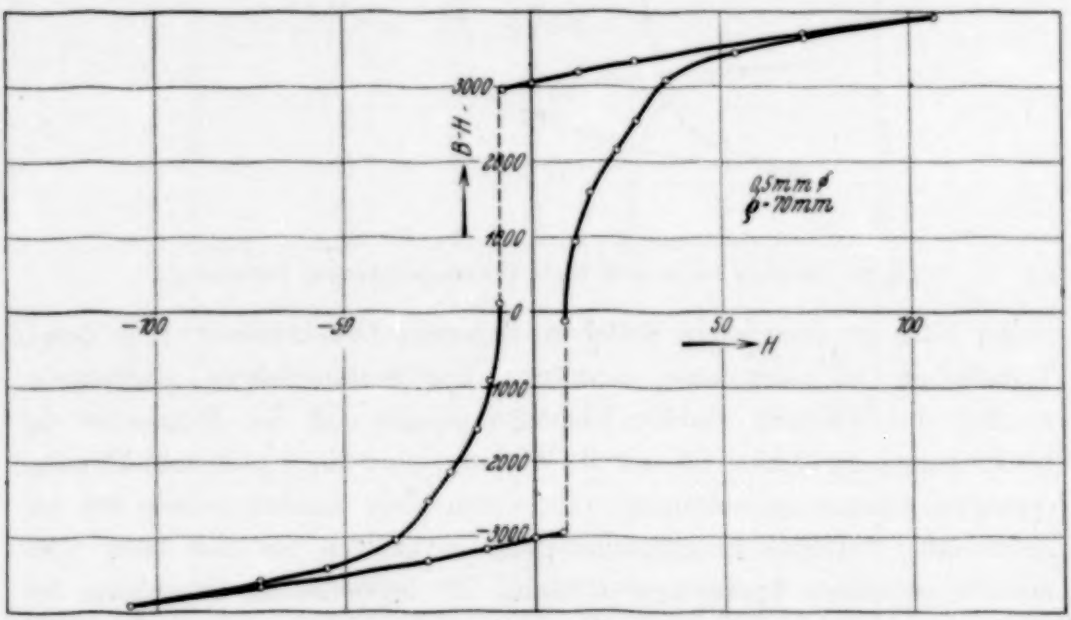


Fig. 25. Biegung bei starken Eigenspannungen (sehr starke Krümmung).

stand vor der Biegung in Fig. 13 dargestellt ist. Der Draht wurde nacheinander auf drei verschiedene Krümmungsradien $\varrho_1 = 165$, $\varrho_2 = 95$.

und $\varrho_3 = 70$ mm gebogen und in der Kapillare gemessen. Aus den Kurvenbildern ist ersichtlich, daß — unseren Erwartungen entsprechend — auch bei stärkster Krümmung nicht so große Einzelsprünge hergestellt werden können, wie bei Drähten von geringerem Reckgrad (Fig. 16 und 19). Trotzdem ist auch bei diesem Draht die Koerzitivkraft der Biegungskurve bedeutend kleiner als die des Ausgangszustandes ($\varrho = \infty$). Die Koerzitivkraft sinkt von 34 Oersted (Fig. 13) auf 8,5 Oersted (Fig. 25) herab. Es bestätigt sich immer wieder, daß bei Parallelrichtung der Anfangslagen ($\varepsilon = 0^0$) viele Bezirke, die bei ungleichmäßiger Spannungsverteilung erst

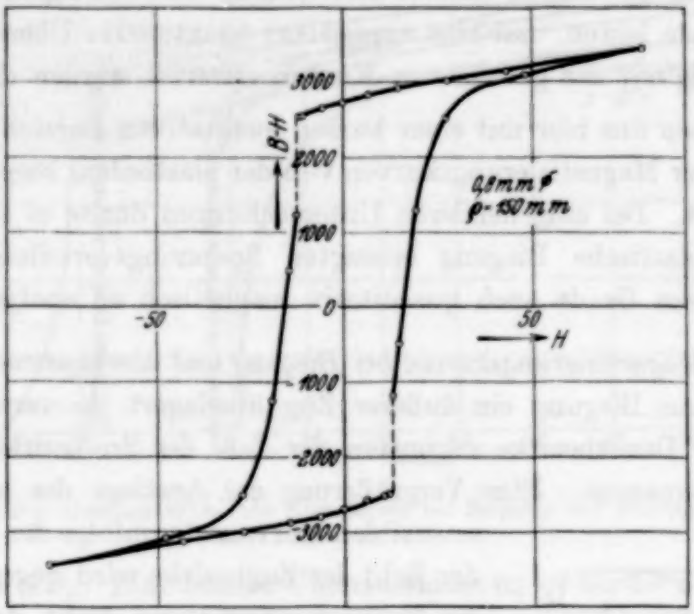


Fig. 26. Kaltgezogener Draht bei Biegung ohne vorhergehende Glühung.

bei größeren Feldstärken umklappen, schon vorzeitig von anderen Bezirken, die als „Keime" wirken, mitgerissen werden[1]).

In Fig. 26 ist die Biegungsmagnetisierungskurve eines Nickeldrahtes wiedergegeben, der im Anlieferungszustand nach dem Ziehen durch Düsen in einer Drahtrolle von 300 mm Durchmesser lag und in diesem Zustand — also ohne Glühbehandlung — in die Kapillare gesteckt wurde. Infolge der beim Ziehen entstandenen Eigenspannungen reicht auch bei diesem Draht die vorhandene Krümmung nicht aus, so große Einzelsprünge zu erzeugen, wie sie bei gleicher Krümmung, aber kleineren Eigenspannungen an anderen Drähten erhalten wurden.

Die in den Fig. 21 bis 26 wiedergegebenen anormalen Kurvenformen können also auf die infolge plastischer Biegung erzeugte Spannungs-

[1]) Vgl. K. Sixtus u. L. Tonks, l. c.

verteilung und auf die beim Recken entstandenen Eigenspannungen zurückgeführt werden. Bei hinreichend starker elastischer Biegung werden schließlich auch die in der Nähe der elastischen Nullebene von vornherein vorhandenen oder durch plastische Biegung erzeugten Eigenspannungen von den Biegungsspannungen überdeckt. Es besteht dann eine Spannungsverteilung mit einer Druck- und einer Zughälfte, wie sie schematisch Fig. 20e zeigt. In diesem Zustand wurden die in den Fig. 16 und 19 dargestellten Kurven aufgenommen. Es ist verständlich, daß bei dem Ersatz der in Fig. 20e gezeichneten Spannungsverteilung durch eine lineare Verteilung nach Fig. 20a, wie wir sie unserer Berechnung des absteigenden Kurvenastes zugrunde legten, nur eine angenähert quantitative Übereinstimmung der Rechnung mit den gemessenen Kurven erwartet werden darf.

Wir haben uns hier mit einer kurzen qualitativen Darstellung der Abhängigkeit der Magnetisierungskurven von der plastischen Biegevorbehandlung begnügt. Bei eingehenderen Untersuchungen dürfte es möglich sein, die durch plastische Biegung erzeugten Spannungsverteilungen bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ magnetisch zu analysieren.

5. Die Magnetisierungskurven bei Biegung und überlagertem Zug. Wird der elastischen Biegung ein äußerer Zug überlagert, so vermindert sich die Zahl der Druckbezirke zugunsten der Zahl der Zugbezirke. Dadurch sinkt die Remanenz. Eine Vergrößerung des Anstiegs des absteigenden reversiblen Kurvenastes infolge des Anwachsens der Zahl der Zugbezirke wird dagegen je nach der Spannungsverteilung mehr oder weniger durch den gleichzeitig in den Zuggebieten wachsenden Zug kompensiert[1]). Daher werden die bei gleichem Krümmungsradius ϱ und verschiedenen überlagerten äußeren Zugspannungen σ_a aufgenommenen Kurven in ihren absteigenden Ästen etwa parallel verlaufen, während die Remanenz mit steigendem Zug σ_a sinkt.

Fig. 27.
Spannungsverteilung bei Biegung und überlagertem Zug.

Bei Annahme rein elastischer linearer Biegespannungsverteilung ist die Remanenz durch das Verhältnis des unter Druck stehenden Querschnittsteiles F_D (Fig. 27) zum Zugquerschnitt F_z, also durch

$$B_r = \frac{F_D}{F_z} \cdot (B-H)_\infty, \quad \Delta B_r = \frac{\Delta F_D}{F} (B-H)_\infty, \qquad (17)$$
$$(F = \pi r^2)$$

[1]) Vgl. R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 679, 1930.

gegeben. Fig. 28 zeigt einige Kurven, die an Nickeldraht bei Biegung und überlagertem Zug aufgenommen wurden. Die Tabelle enthält die nach (17) berechneten und die experimentell gefundenen Remanenz-

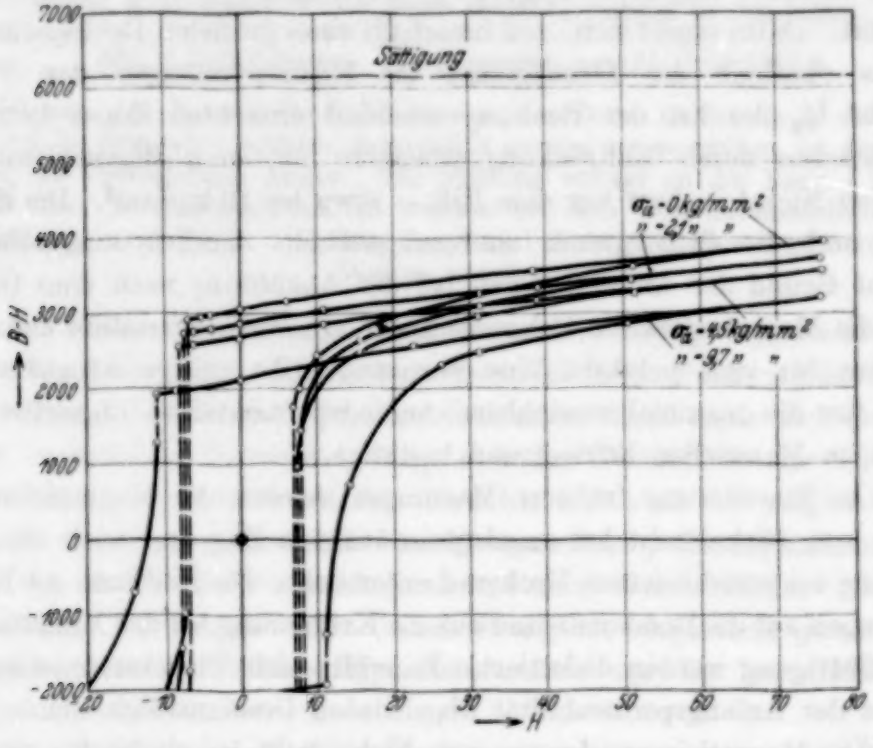


Fig. 28. Magnetisierungskurven von Nickeldraht bei Biegung und überlagertem Zug σ_a.

änderungen ΔB_r. Eine bessere Übereinstimmung ist bei der nur näherungsweise zulässigen Annahme einer linearen Biegespannungsverteilung nicht zu erwarten.

Tabelle.

	ϱ mm	σ_0 kg/mm².	σ_a kg/mm²	$B_{r_{exp.}}$	$-\Delta B_{r_{exp.}}$	$-\Delta B_{r_{ber.}}$
a	130	38	0	3050	—	—
b	130	38	2,1	2850	~ 200	200
c	130	38	4,5	2660	~ 390	430
d	140	35	9,7	2150	~ 900	1000

Zusammenfassung.

1. Kurze Wiederholung der Grundlagen der von Becker entwickelten Theorie der technischen Magnetisierungskurve.

2. Die Abhängigkeit der Anfangspermeabilität von den elastischen Spannungen wird an Nickeldraht untersucht. Die Anfangspermeabilität

bei angelegtem Zug in der Feldrichtung läßt sich mittels der von Becker abgeleiteten Beziehungen quantitativ berechnen. Aus den bei verschiedenen Reckgraden ohne äußeren Zug gemessenen Anfangspermeabilitäten werden die „mittleren" Eigenspannungen in Abhängigkeit vom Reckgrad abgeschätzt. Dabei ergibt sich, daß innerhalb eines größeren Reckspannungsbereichs oberhalb der Streckgrenze die Eigenspannungen des Nickels ungefähr $^1/_4$ des bei der Reckung maximal erreichten Zuges betragen. Die höchsten durch Kaltreckung erzeugten mittleren Eigenspannungen liegen bei Nickel — kurz vor dem Riß — etwa bei 10 kg/mm^2. Die Elastizitäts- und die Streckgrenze sind magnetisch deutlich ausgezeichnet.

Auf Grund der Annahme, daß bei der Abkühlung nach dem Glühen durch die Magnetostriktion Dehnungen der einzelnen Kristallite eintreten, wird eine für viele polykristalline Ferromagnetika gültige Abschätzungsformel für die maximal erreichbare Anfangspermeabilität abgeleitet und an einigen Materialien befriedigend bestätigt.

3. In Erweiterung früherer Messungen werden die Magnetisierungskurven von Nickeldraht bei angelegtem äußeren Zug und nach der Entspannung bei verschiedenem Reckgrad untersucht. Die Einflüsse der Eigenspannungen auf die Remanenz und auf die Krümmung bei der Einmündung in die Sättigung werden diskutiert. Es ergibt sich Übereinstimmung mit den aus der Anfangspermeabilität abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten.

4. Die Magnetisierungskurven von Nickeldraht bei elastischer und bei plastischer Biegung werden theoretisch und experimentell untersucht. Die Gestalt der Kurven — auch der von Forrer gemessenen — wird qualitativ und teilweise quantitativ auf die durch Biegung erzeugte Spannungsverteilung zurückgeführt.

5. Die bei Biegung und überlagertem Längszug gefundene Remanenzverminderung wird quantitativ aus der Spannungsverteilung berechnet.

Wir haben in dieser Arbeit unsere bisher vorliegenden Messungen dargestellt. Die Versuche, die noch weitgehender Ergänzung bedürfen, werden an verschiedenen ferromagnetischen Werkstoffen und unter erweiterten Versuchsbedingungen fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. R. Becker, Herrn Dr. W. Deutschmann und Herrn Dr. F. Preisach möchte ich für das unermüdliche, dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und für wertvolle Ratschläge herzlich danken.

Berlin-Siemensstadt, im Mai 1931.

Der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur des Thallium II.

Von **J. B. Green**[1]) und **John Wulff**[2]), zurzeit in Tübingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1931.)

Die Theorie des Paschen-Back-Effektes in der Form, in der sie in der letzten Zeit auf die Hyperfeinstruktur ausgedehnt worden ist, zu prüfen, ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die Prüfung erfolgt an der Linie λ 3092 des Tl II. Die Zeemankomponenten werden bei drei weit auseinanderliegenden Feldstärken untersucht und ihre Lage und Intensität mit den berechneten Werten verglichen.

Der kleine Wert für das Kernmoment des Tl ($^1/_2$) ergibt eine experimentell nachweisbare Hyperfeinstruktur, die beim Funkenspektrum zum Teil sehr deutlich auftritt. Die hier untersuchte Linie eignet sich der Größe ihrer natürlichen Termaufspaltung und der Einfachheit der Übergänge wegen zur Zeemanuntersuchung. Man hat hier auch die Möglichkeit, die Theorie der Hyperfeinstruktur des Zeemaneffekts, der Hyperfeinstruktur und des damit zusammenhängenden Paschen-Back-Effekts durch das Experiment zu prüfen. Die Untersuchung im Magnetfeld gestattet, die Gültigkeit der natürlichen Hyperfeinstruktur für die betreffende Linie zu prüfen.

Das Spektrum des Tl II ist bereits untersucht worden von Mc Lennan und Crawford[3]), teilweise von Schüler und Keyston[4]). Die erstere Arbeit enthält einige Unstimmigkeiten, welche auch die Zeemaneffektuntersuchungen von Mc Lennan und Dürnford[5]) wegen zu geringer Auflösungskraft (3 m-Gitter) und zu geringer Variation der Feldstärke nicht nachzuprüfen gestatten. Wir möchten in der vorliegenden Arbeit nur auf die Linie λ 3092 eingehen, und die Verwandlung der Hyperfeinstruktur der übrigen Linien einer späteren Arbeit vorbehalten.

Experimentelles. Das Auflösungsvermögen des großen Tübinger Gitters (Krümmungsradius 6,3 m) und die Feldstärke des fest aufgestellten Weissschen Elektromagneten reichten vollkommen aus, die erwähnte Linie zu untersuchen. Die Feldstärken von 14700, 32500 und 43350 Gauß waren

[1]) Guggenheim Fellow.
[2]) National Research Fellow.
[3]) J. C. McLennan u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 510, 1930; **132**, 10, 1931.
[4]) H. Schüler und J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.
[5]) J. C. McLennan u. A. M. I. A. W. Dürnford, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 48, 1930.

gut reproduzierbar, und die Schärfe der Linie wurde nicht vermindert durch eine Schwankung der Feldstärke, wie es bei λ 3776 beim kleinsten Feld der Fall war. Die Lichtquelle war dieselbe wie bei früheren Publikationen[1]). Der Bogen brannte bei 110 Volt und 3 Amp. Eine Argonatmosphäre von 5 mm Druck lieferte die besten Bedingungen zur Hervorrufung des Funkenspektrums. Bekanntlich tritt das Funkenspektrum im Magnetfeld hervor ohne sonstige Änderungen des Stromkreises. Die Bogenlinien zeigten häufig Umkehrungen, die bei uns an Funkenlinien nie beobachtet wurden. Die Aufnahmen in fünfter Ordnung wurden zuerst mit einem Zeissschen Komparator ausgemessen und die Ergebnisse dann mit Photometerkurven verglichen, die im Münchener Physikalischen Institut angefertigt worden waren. Um auch die engsten Aufspaltungen einwandfrei wiederzugeben, wurde der Photometerspalt außerordentlich eng gemacht. Nachteilig wirkte sich dann allerdings das Plattenkorn aus, trotz der außerordentlichen Feinkörnigkeit der verwendeten Plattensorte (Perutz-Fliegerplatten).

Auch die Empfindlichkeit erwies sich als sehr günstig. Von 2200 bis 5719 Å konnten wir sehr gut untersuchen. Während und nach der Aufnahme wurde der Zeemaneffekt von typischen Zinklinien und solchen des Kadmiumspektrums aufgenommen, um die Feldstärke zu bestimmen. In bezug auf sonstige experimentelle Einzelheiten sei auf eine frühere Arbeit von Back und Wulff verwiesen (l. c.).

Theorie. Die Theorie des Paschen-Back-Effekts ist sehr eingehend behandelt worden von Goudsmit und Bacher[2]). Wir werden hier nur kurz auf den Teil eingehen, der uns die theoretische Berechnung unserer Ergebnisse ermöglicht.

Die Hyperfeinstruktur der Energieniveaus kann bekanntlich auf die Wechselwirkung zwischen Kernmoment und Elektronenhüllmoment zurückgeführt werden. Wo $i = {}^1/_2$ wie bei Tl, kann man die Quantenzahl f der Feinstruktur einführen und dann ist

$$f = j \pm {}^1/_2.$$

Jedes Niveau ist deshalb in zwei zerspalten, wenn $j \neq 0$ ist. Für schwache Magnetfelder schreibt man die Formel für Feinstrukturniveaus folgendermaßen:

$$g(f) = g(j)\frac{f(f+1) + j(j+1) - i(i+1)}{2f(f+1)}.$$

[1]) E. Back u. J. Wulff, ZS. f. Phys. **66**, 31, 1931; J. Wulff, ebenda **69**, 70, 1931.

[2]) S. Goudsmit u. R. F. Bacher, ebenda **66**, 13, 1930.

Es ist also jetzt jedes Feinstrukturniveau in $2f+1$-Niveaus mit demselben Abstand aufgespalten. Im starken Feld dagegen besteht die Kopplung zwischen Kernmoment und Elektronenhüllmoment nicht mehr, und wir erhalten einen Paschen-Back-Effekt. Hiernach behandelt man die $2f+1$-Niveaus, die von einzelnen f abhängen, für sich. Ohne weiter darauf einzugehen, kann man sagen, daß die $2i+1$-Niveaus sich gleichmäßig um jeden Wert von $m_j \cdot g$ gruppieren (d. h. das magnetische Niveau, wenn wir die Hyperfeinstruktur vernachlässigen). Für mittlere Felder ist das nicht mehr der Fall und wir müssen deshalb die Energie des Niveaus aus folgender Formel berechnen:

$$\begin{aligned} &- X_{m_i+1,\,m_j-1}\frac{A}{2}(i+m_i+1)(j-m_j+1) \\ &\quad + Xm_i, m_j(E - A\,m_i\,m_j - m_j\,g\,\omega) \\ &\quad - X_{m_i-1,\,m_j+1}\frac{A}{2}(i-m_i+1)(j+m_j+1) = 0. \end{aligned}$$

Hier ist A der Aufspaltungsfaktor der Hyperfeinstruktur, ω der Lorentzfaktor des Magnetfeldes und X die Übergangswahrscheinlichkeit.

Die Linie $\lambda\,3092$ ist ein ausgezeichnetes Beispiel für den Übergang $j=0 \to j=1$, oder umgekehrt. Im letzteren Falle ist das Niveau $j=0$ unbeeinflußt vom Kernmoment oder dem äußeren Felde. Die beobachtete Aufspaltung ist demnach dem Niveau $j=1$ zuzuschreiben. Für diesen Fall können wir die obige Gleichung folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} m_f &= \frac{3}{2} & E &= \frac{A}{2} + \omega g, \\ m_f &= \frac{1}{2} & E^2 &+ E\left(\frac{A}{2} - \omega g\right) - \frac{A^2}{2} = 0, \\ m_f &= -\frac{1}{2} & E^2 &+ E\left(\frac{A}{2} + \omega g\right) - \frac{A^2}{2} = 0, \\ m_f &= -\frac{3}{2} & E &= \frac{A}{2} - \omega g. \end{aligned}$$

Hier ist g der Landésche Aufspaltungsfaktor für Multipletts. Für Russell-Saundersche Kopplung ist er gleich 1, aber in unserem Falle ist die in Rede stehende Kopplung nicht vorhanden. Für Kopplungen dagegen, die zwischen dem oben erwähnten Fall und der jj-Kopplung liegen, findet

man mit Hilfe der Formeln von Houston[1]) $g = 1{,}025$ für den Fall $6s\,6p\,{}^1P_1$ des Thallium II. Die Intensitäten der Komponenten des Tl II im Magnetfeld lassen sich aus folgenden Formeln berechnen:

$m_f \to m_f$ Parallele Polarisation

$^1/_2 \to\ ^1/_2$	$4\,X^2_{^1/_2,\,0}$
$-^1/_2 \to -^1/_2$	$4\,X^2_{-\,^1/_2,\,0}$

$m_f \to m_f - 1$ Senkrechte Polarisation

$^1/_2 \to -^1/_2$	$4\,X^2_{^1/_2,\,-1}$
$-^1/_2 \to -^3/_2$	$2\,X^2_{-\,^1/_2,\,-1}$

$m_f \to m_f + 1$ Senkrechte Polarisation

$^1/_2 \to\ ^3/_2$	$2\,X^2_{^1/_2,\,1}$
$-^1/_2 \to\ ^1/_2$	$4\,X^2_{-\,^1/_2,\,1}$

Ergebnisse. In Fig. 1 sind die Beziehungen der Energieniveaus zueinander graphisch aufgetragen. Die feldlose Aufspaltung der beiden Niveaus in Fig. 1a ist $-0{,}96\ \mathrm{cm}^{-1}$, woraus $A = -0{,}64\ \mathrm{cm}^{-1}$. Beim kleinsten Feld 14700 Gauß sind die magnetischen Niveaus in zwei Gruppen fast symmetrisch zum feldlosen Niveau angeordnet. Schon bei 32500 Gauß ist die Symmetrie aufgehoben und man merkt den Anfang des Paschen-Back-Effekts. Dieser ist fast vollständig bei 43350 Gauß.

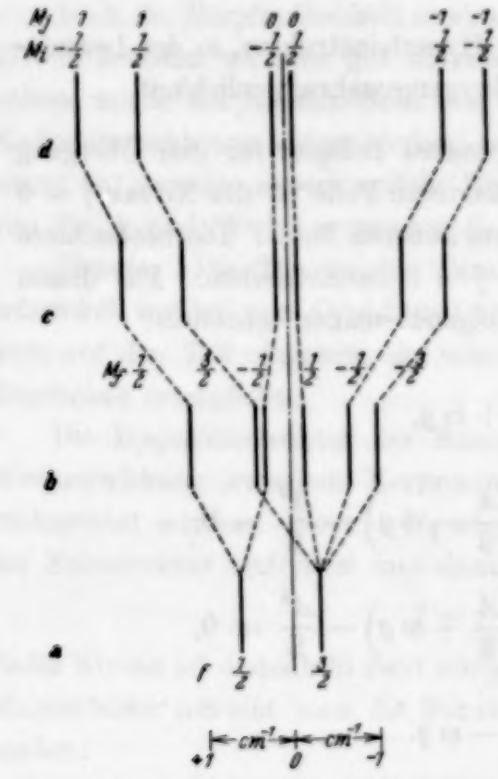


Fig. 1. Energieniveaus des Tl II $6s\,6p\ {}^1P_1$.
a $H = 0$, c $H = 325009$
b $H = 147009$ d $H = 433509$

Die magnetische Verwandlung ist deutlich zu erkennen in der Photometerkurve der Fig. 2. Hier sind die $\parallel$-und die $\perp$-Komponenten mit den berechneten verglichen. Die Photometerkurven (Vergrößerung 28fach) zeigen, wie in der senkrechten Polarisation sich die beiden starken Dubletts einer gleichen Aufspaltung nähern mit wachsender Feldstärke, während die Mittelkomponenten der parallelen Polarisation immer mehr zusammenrücken.

[1]) W. V. Houston, Phys. Rev. **33**, 297, 1929.

Schlußbemerkungen. Die magnetische Analyse gibt in allen Einzelheiten die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wieder. Die Zeemanuntersuchungen zeigen, daß die früher von Mc Lennan und

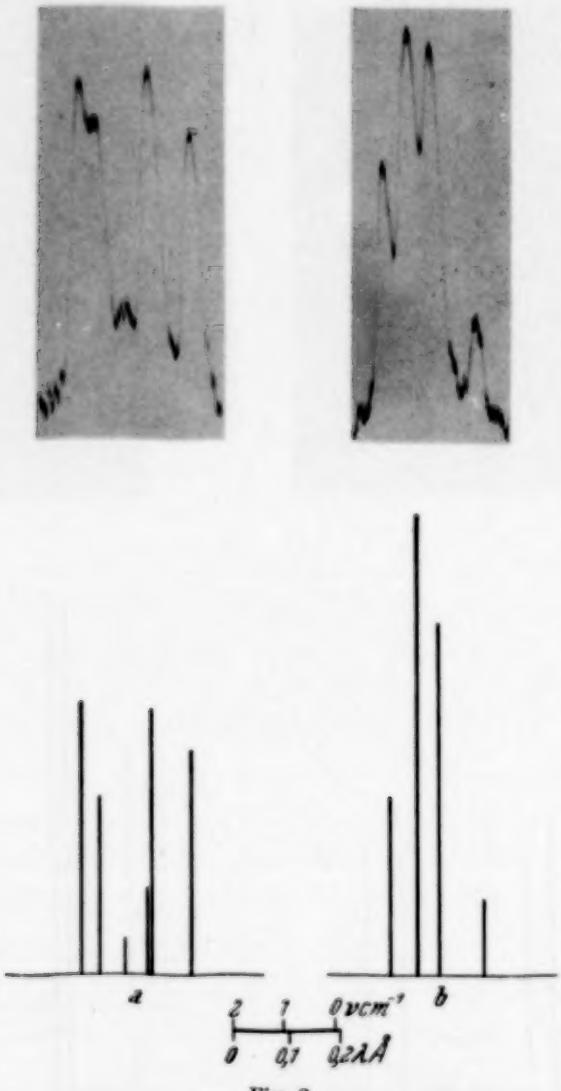


Fig. 2.
Zeemaneffekt λ 3092 des Tl II bei 147009.
a Senkrechte Polarisation. *b* Parallele Polarisation.
Oben: beobachtet (Vergrößerung 28 mal). Unten: berechnet (Vergrößerung 28 mal).

Crawford veröffentlichte Feinstruktur der Linie unrichtig ist, und daß die neuerdings von ihnen[1]) gefundene Dublettaufspaltung nicht der Wirk-

[1]) J. C. Mc Lennan u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A), Juli 1931.

lichkeit entspricht. Aus unseren Messungen ergibt sich mit großer Sicherheit ein Wert von $0{,}092 \pm 0{,}002$ Å oder $-0{,}96 \pm 0{,}02\ \mathrm{cm}^{-1}$ für die feldlose

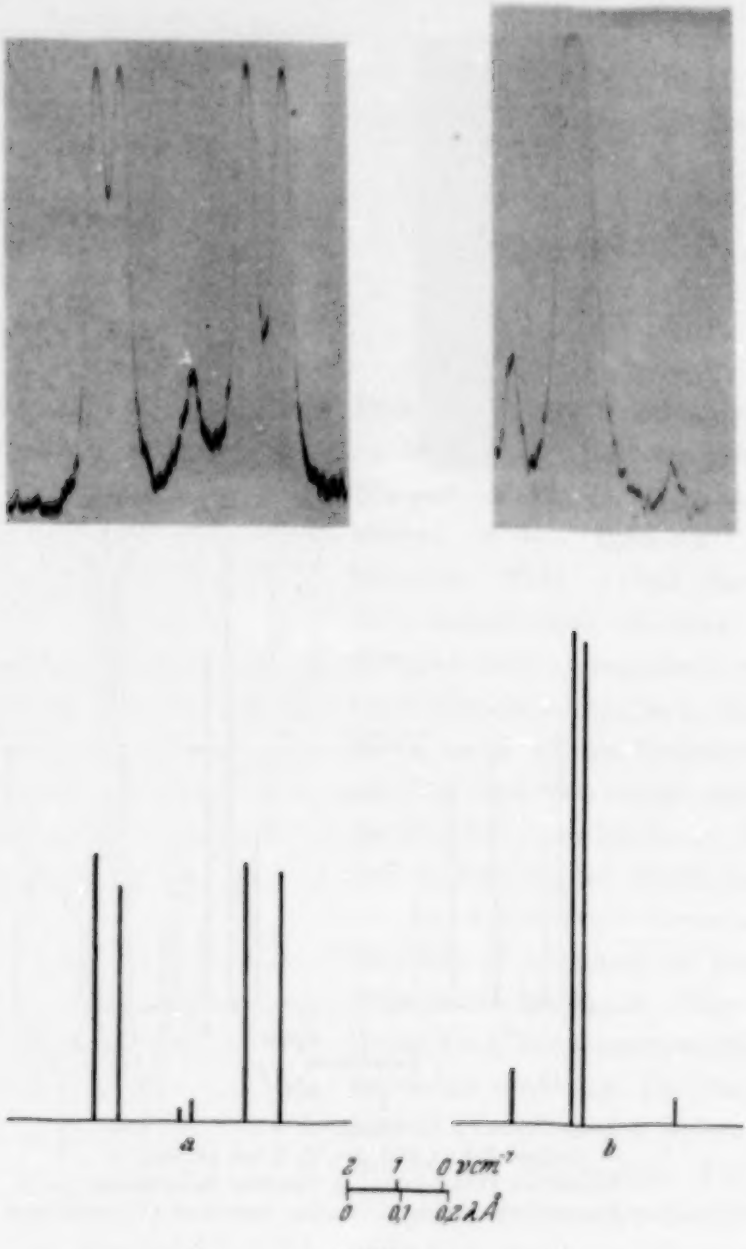


Fig. 3.
Zeemaneffekt λ 3092 des Tl II bei 325009.
a Senkrechte Polarisation. *b* Parallele Polarisation.
Vergrößerung 28 mal.

Hyperfeinstruktur; die zugehörigen Energieniveaus sind vertauscht. Bemerken möchten wir noch, daß wir keine Anzeichen einer schwachen Nachbar-

komponente fanden (herrührend von Isotopen), wie sie von Schüler und Keyston bei anderen Linien gefunden wurden.

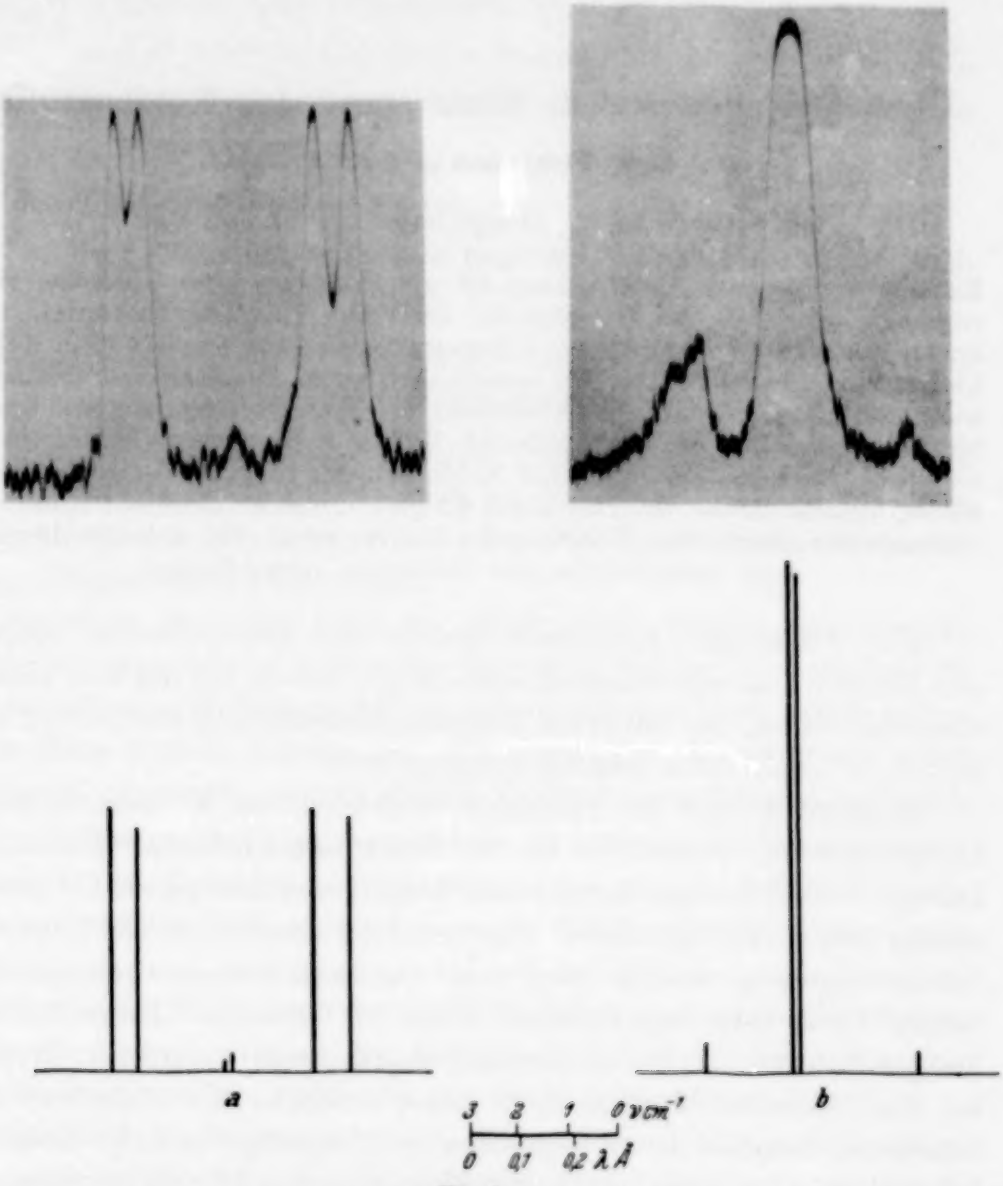


Fig. 4.
Zeemaneffekt des Tl II λ 3092 bei 433509.
a Senkrechte Polarisation. *b* Parallele Polarisation.

Zum Schluß möchten wir nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. Geiger in Tübingen für das genossene Gastrecht und Herrn Prof. Dr. Gerlach in München für die Zurverfügungstellung des selbstregistrierenden Photometers unsern herzlichsten Dank auszusprechen. Herrn Prof. Dr. Back in Stuttgart-Hohenheim haben wir für manchen wichtigen Ratschlag zu danken.

Über den elektrischen Widerstand des Kohlenstoffs.

Von **Zenji Nishiyama** in Sendai, Japan.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1931.)

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Erklärung einer anomalen elektrischen Eigenschaft des Kohlenstoffs, die einem Halbleiter zukommt. An reinen Kohlefäden, die aus bei der Zersetzung von CCl_4 entstehendem Kohleniederschlag hergestellt und bei verschieden hohen Temperaturen behandelt waren, wurde der elektrische Widerstand bei Temperaturen zwischen 0 und 2000° gemessen und die Korngröße mit Hilfe von Röntgenstrahlen ermittelt. Es wurde der Schluß gezogen, daß Kohle sich ursprünglich elektrisch ebenso wie die Metalle verhält, daß aber durch die große Feinkörnigkeit eine scheinbare Anomalie des elektrischen Widerstandes bewirkt wird. Für diese Erscheinung wird versuchsweise eine Erklärung vorgeschlagen.

§ 1. Einleitung. Kohlenstoff besitzt zwei Modifikationen: Graphit und Diamant; die sogenannte amorphe Kohle besteht nur aus sehr kleinen Graphitkristallen, was durch die Röntgenuntersuchungen von Debye und Scherrer[1]) und vielen anderen bestätigt ist[2]).

Bekanntlich weist der elektrische Widerstand des Kohlenstoffs große Unterschiede auf; Diamant ist ein Nichtleiter, sein spezifischer Widerstand beträgt $5 \cdot 10^{14}$ Ohm cm, dagegen sind Graphit oder amorphe Kohle mittelmäßige Leiter. Der spezifische Widerstand der letzteren ist nicht nur von Verunreinigungen, sondern auch von den Entstehungsbedingungen abhängig[3]); sein Wert liegt zwischen 4 und 10^{-2} Ohm cm. Ferner ist sein Temperaturkoeffizient im allgemeinen negativ, und natürlicher Graphit hat einen kleineren Widerstand als amorphe Kohle; der Widerstand des künstlichen Graphits ist um so geringer, je grobkörniger er ist[4]). Gewöhnlicher Graphit hat einen spezifischen Widerstand von 10^{-3} bis 10^{-4} Ohm cm und einen negativen Temperaturkoeffizienten bei Zimmertemperatur. Der

---

[1]) P. Debye u. P. Scherrer, Phys. ZS. **18**, 291, 1917.

[2]) K. Iokibé, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **9**. 275, 1920; G. Asahara, Jap. Journ. Chem. **1**, 35, 1922; P. Krishnamurti, Indian Journ. Phys. **14**, 473, 1930.

[3]) Internat. Critical Tables I, S. 103; Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 1061.

[4]) A. Bartoli, N. Cim. (3) **15**, 203, 1884; K. Arndt u. F. Körner, ZS. f. angew. Chem. **35**, 440, 1922.

spezifische Widerstand ϱ von reinem, grobkörnigem Graphit ist sehr gering und sein Temperaturkoeffizient α zuweilen negativ. Zum Beispiel ist

ϱ_{18^0}[1]) $= 0{,}50 \cdot 10^{-4}$ für Ceylongraphit nach Roberts[2]),
$= 0{,}47 \cdot 10^{-4}$ für künstlichen Graphit nach Pirani und Fehse[3]),
$= 0{,}42 \cdot 10^{-4}$ für einen Einkristall künstlichen Graphits nach Ryschkewitsch[4]).

Für den Temperaturkoeffizienten gilt

$\alpha_{18^0} = +0{,}005$ für einen Einkristall künstlichen Graphits nach Ryschkewitsch,

$\alpha_{-173^0 \sim 0^0} = +0{,}0029$ für gepreßtes reines Graphitpulver nach Onnes und Hof[5]) und sehr groß unterhalb -173^0 C.

Diese Daten zeigen, daß die großen Kohlenstoffkristalle sich elektrisch wie die Metalle verhalten. Noyes[6]) hat berichtet, daß sogar für einige Graphite der bei Zimmertemperatur negative Temperaturkoeffizient bei hohen Temperaturen positiv wird.

So zeigen also zwei Arten des Kohlenstoffs, Graphit und amorphe Kohle, ein kompliziertes elektrisches Verhalten, weil sie im einen Falle die Eigenschaft eines Halbleiters und im anderen die eines guten Leiters haben, wofür keine Ursache bekannt ist. Die vorliegende Untersuchung wurde in Angriff genommen, um zu diesem Problem einen Zugang zu finden.

§ 2. Methode und Versuchsergebnisse. a) Substanz. Es ist sehr wichtig, daß das bei den Versuchen benutzte Material sehr rein ist. Zur Widerstandsmessung bei hohen Temperaturen wurde die Substanz in Form eines dünnen Drahtes verwendet, der durch einen hindurchgeschickten elektrischen Strom geheizt wurde. Hierfür muß der Draht überall gleichen Querschnitt haben, damit die Temperatur längs der Substanz überall dieselbe ist. Um diese Forderung zu erfüllen, stellte ich den Draht folgendermaßen her[7]).

Die Seele des Drahtes wurde aus Kunstseide mit 0,2 bis 0,4% Aschegehalt hergestellt, deren Durchmesser nach dem Verkohlen etwa 0,02 mm betrug. Zum Verkohlen wurde der durch ein passendes Gewicht gespannte Seidenfaden im Hochvakuum erhitzt. Zunächst wurde die Heiztemperatur

[1]) ϱ_{18^0} bedeutet den spezifischen Widerstand bei 18^0 C.
[2]) D. E. Roberts, Ann. d. Phys. **40**, 453, 1913; Phil. Mag. **26**, 158, 1913.
[3]) M. Pirani u. W. Fehse, ZS. f. Elektrochem. **29**, 168, 1923.
[4]) E. Ryschkewitsch, ZS. f. Elektrochem. **29**, 474, 1923.
[5]) H. Kamerlingh Onnes u. K. Hof, Comm. Leiden Nr. 142, 1914.
[6]) Bradford Noyes, Phys. Rev. **24**, 190, 1924.
[7]) M. Pirani u. W. Fehse, l. c.

langsam gesteigert, 3 Stunden lang bei 800° gehalten und dann langsam abgekühlt. Darauf wurde der Fadenquerschnitt durch Niederschlagen von Kohlenstoff vergrößert und überall gleich gemacht. Erhitzt man einen verkohlten Faden in Tetrachlorkohlenstoffdampf, so wird er durch den sich niederschlagenden Kohlenstoff, der durch die Zersetzung des Dampfes entsteht, immer dicker. Fig. 1 zeigt die hierzu benutzte Anordnung. In dem 200 cm^3 fassenden Vakuumrohr B ist der verkohlte Faden F in einer Länge von 12 cm mit „aquadag" zwischen zwei Wolframstäben TT befestigt, die mit den Stromzuführungen LL verbunden sind. A bedeutet eine Anordnung zur Zuführung von Tetrachlorkohlenstoffdampf; ein doppeltes U-Rohr enthält Quecksilber und das Steigrohr D ist mit Tetrachlorkohlenstoff (Kahlbaum) gefüllt. Zunächst werden das Rohr B und der Gasbehälter G auf Hochvakuum gebracht. Um nun CCl_4-Gas in den Behälter zu bringen, wird die Luft bei E durch Öffnen des Hahnes C_3 langsam ausgepumpt, bis flüssiger Tetrachlorkohlenstoff durch eine Kapillare K hindurchtreten kann, wenn die Berührungsfläche zwischen dem Quecksilber und der Flüssigkeit tief genug gesunken ist. Sobald eine genügende Menge der Verbindung durch die Kapillare gelaufen ist, schließt man sie wieder durch Quecksilber ab, indem man unter Öffnung des Hahnes C_3 Luft nach E einläßt. Jetzt ist der Gasbehälter mit reinem Tetrachlorkohlenstoffdampf gefüllt. Um das Gas nach B zu bringen, wird der Hahn C_2 geöffnet und wenn das U-förmige Manometer P einen Druck von 30 mm Hg anzeigt, wieder geschlossen. Dann wird der Faden elektrisch auf 1500° erhitzt, mit dem Ergebnis, daß er durch den sich niederschlagenden Kohlenstoff dick wird, der sich bei der Zersetzung des CCl_4-Dampfes an ihm absetzt. Nachdem 10 Minuten lang erhitzt worden ist, wird das Gas in B durch neues ersetzt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt, bis der Faden die gewünschte Dicke erreicht hat.

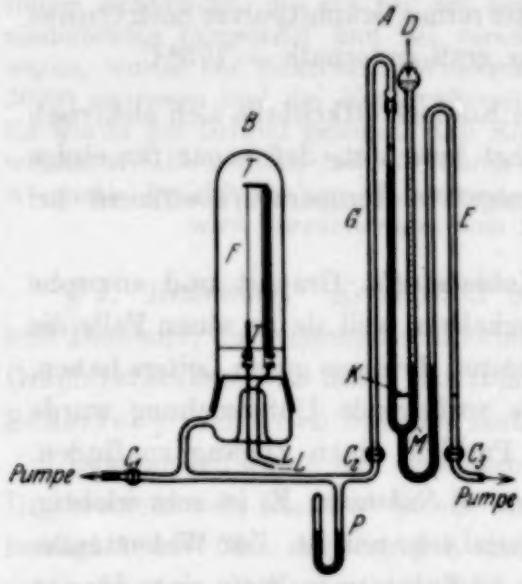


Fig. 1.

Die so hergestellte Substanz war sehr rein und der Faden überall gleich dick, etwa 0,12 mm; er hatte metallischen Glanz und eine mechanische Festigkeit, die größer als die der sogenannten amorphen Kohle war.

b) Wärmebehandlung. Der nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellte Kohlenstoffaden wurde in einem elektrischen Cryptolofen erhitzt, der innen, wie Fig. 2 zeigt, umgebaut war. In diesem Ofen ist ein Kohlerohr R (Fig. 3) in die Bohrungen der Kohleblöcke BB eingefügt, die 8 cm Durchmesser und 16 cm Länge haben und mit den Elektroden CC verbunden sind. Dieses Rohr ist aus einem Paar ausgehöhlter Stäbe hergestellt, zwischen die unsere Substanz mit Zuckerkohle bedeckt gebracht wird. Im Teil M befindet sich feinkörniges im Teil K grobkörniges Cryptol, und diese beiden Teile sind durch einen Schamottestein W isoliert. Die Verbindungsstellen zwischen Elektroden und Kohleblöcken sowie der Kohleblöcke mit dem Kohlestab sind fest mit einer Mischung von Graphit und Kohleteer bestrichen.

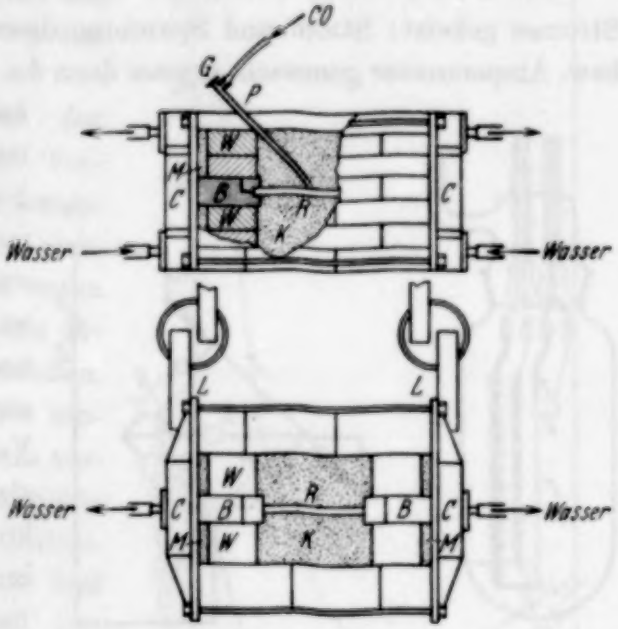


Fig. 2.

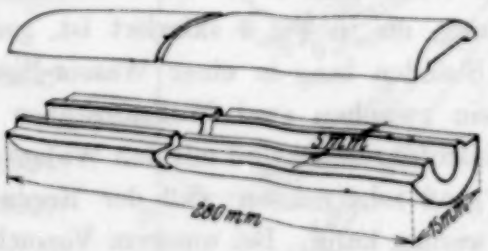


Fig. 3.

In diesem Ofen ging ein starker elektrischer Strom in der Hauptsache durch das Kohlerohr, so daß sehr hohe Temperaturen erreicht wurden. Die Temperatur der Substanz wurde mit einem optischen Pyrometer gemessen, das sich vor einem auf das Kohlerohr P aufgesetzten Glasfenster befand. Durch dieses Rohr wurde dauernd aus Ameisensäure und Schwefelsäure hergestelltes Kohlenoxyd, wie die Figur es zeigt, zugeführt, damit nicht das im Ofen entstehende Gas in das Kohlerohr eindringen und die Temperaturmessung verhindern konnte.

c) Anordnung zur Messung des elektrischen Widerstandes. Die Widerstandsmessung wurde im Hochvakuum ausgeführt, um Oxydation der

Substanz zu vermeiden und den Einfluß okkludierter Gase auszuschalten. Fig. 4 zeigt ein Vakuumglasrohr, in dem der Faden mit „aquadag" an Wolframstäben befestigt ist, die an den Stromzuführungen *II* sitzen. Spannungsabnehmer *VV* aus dünnem Wolframdraht wurden mit Hilfe von etwas „aquadag" in einer Entfernung von 2 mm von den Stromzuführungsenden gehalten. Der Abstand *VV* beträgt dann etwa 7 cm.

Der Faden wurde vermittelst eines ihn durchfließenden elektrischen Stromes geheizt; Strom und Spannung dieses Stromes wurden mit Volt- bzw. Amperemeter gemessen, woraus dann der Widerstand berechnet werden kann. Die Temperatur wurde mit einem Holborn-Kurlbaumschen optischen Pyrometer gemessen. Bei diesem Versuch dürfen wir den Kontaktwiderstand zwischen dem Faden und den Spannungsabnehmern nicht vergessen. Bei unseren Versuchen betrug dieser Widerstand weniger als 3 Ohm und konnte daher gegenüber dem inneren Widerstand des Voltmeters (5000 oder 50000 Ohm) vernachlässigt werden.

Fig. 4.

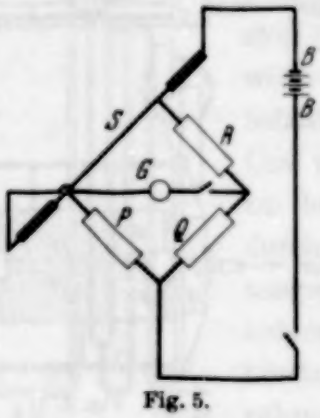


Fig. 5.

Der Widerstand bei 0° wurde mit einer Wheatstoneschen Brückenanordnung, die in Fig. 5 skizziert ist, gemessen, nachdem das Vakuumrohr 2 Stunden lang in einer Wasser-Eismischung gekühlt worden war. *S* ist ein zwischen zwei Wolframstäben ausgespannter Faden und die Potentialzuführungen sind mit den Widerstandskästen *P* und *R* verbunden, die so groß sein müssen, daß der Kontaktwiderstand dagegen vernachlässigt werden kann. Bei unserem Versuch war $P = 2500$ bis 5000 Ohm $R = 2000$ bis 10000 Ohm und $Q = 1000000$ Ohm.

Zur Erreichung hohen Vakuums wurde eine Quecksilberdiffusionspumpe in Verbindung mit einer Ölpumpe und einer mit flüssiger Luft gekühlten Quecksilberfalle benutzt. Da in Kohle okkludiertes Gas deren Widerstand beeinflußt[1]), muß es vollständig ausgetrieben werden. Daher

[1]) J. Probert u. A. W. Soward, Chem. News **47**, 157, 1883; T. Pezalsky, Journ. Franklin Inst. **185**, 710. 1918: K. Siebel, ZS. f. Phys. **4**, 288, 1921.

wurde, wenn das Rohr weit genug evakuiert war, der Faden zunächst eine halbe Stunde lang durch einen elektrischen Strom auf 2000° erhitzt, ehe mit der Messung begonnen wurde.

Der Widerstand wurde bei allmählich steigender Temperatur bis zu 2000° gemessen. So wurden Erhitzungs- und Abkühlungskurven nacheinander zweimal für jeden Faden aufgenommen.

d) Messungsergebnisse für den elektrischen Widerstand. Ein Vorversuch zeigte, daß die Erhitzungs- und Abkühlungskurven für den elektrischen Widerstand reversibel waren und keine Temperaturhysteresis ergaben. Daraus kann man schließen, daß das okkludierte Gas restlos ausgetrieben war, daß das Vakuum ausreichte und daß während der Messung keine Veränderung des Fadens eintrat.

Der Versuch wurde mit fünf Fäden, die folgendermaßen vorbehandelt waren, ausgeführt:

1. Nicht auf sehr hohe Temperatur erhitzt;

2. eine halbe Stunde auf 2500° erhitzt;

3. eine Stunde auf 2500° erhitzt;

4. eine halbe Stunde auf 3000° erhitzt;

5. eine Stunde auf 3000° erhitzt.

Alle diese Fäden waren vor der Messung im Vakuum eine halbe Stunde lang auf 2000° erhitzt worden. Das Messungsergebnis bringen Tabelle 1 bis 5, in denen die zweite Spalte das Produkt aus Strom und Spannung zwischen den Spannungsabnehmern bedeutet, d. h. die Energiezufuhr in dem angegebenen Drahtstück. Es besteht eine bestimmte Beziehung zwischen der Energiezufuhr und der

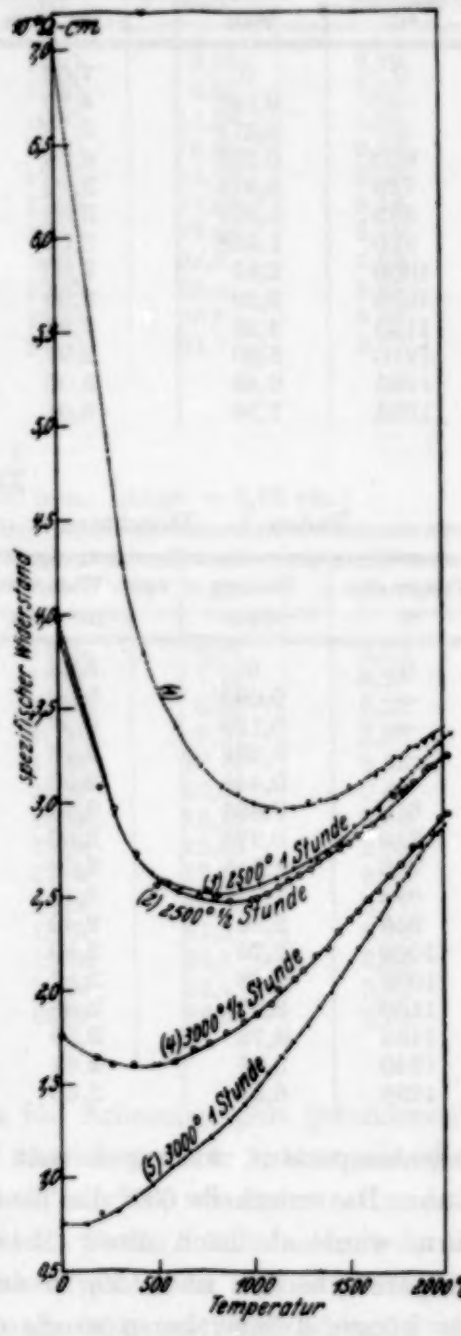


Fig. 6.

Tabelle 1.

Faden 1. (Durchmesser = 0,111 mm, Länge = 7,00 cm.)

Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm	Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm
0	0	7,02	1435	9,16	3,03
—	0,142	4,28	1500	10,92	3,09
—	0,271	3,79	1565	12,60	3,11
605	0,552	3,39	1645	14,52	3,15
725	0,914	3,19	1680	16,57	3,18
835	1,377	3,08	1735	18,90	3,24
920	1,958	3,04	1770	21,0	3,24
1000	2,62	3,00	1815	23,7	3,29
1070	3,39	2,96	1860	26,2	3,30
1135	4,28	2,96	1900	28,9	3,32
1210	5,30	2,97	1940	31,9	3,35
1285	6,48	3,00	1990	34,7	3,41
1355	7,76	3,01			

Tabelle 2.

Faden 2. (Durchmesser = 0,142 mm, Länge = 6,90 cm.)

Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm	Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm
0	0	3,98	1340	7,49	2,69
—	0,062	3,08	1395	8,52	2,73
—	0,129	2,97	1450	9,75	2,76
—	0,267	2,73	1500	10,93	2,79
—	0,446	2,57	1550	12,24	2,83
610	0,682	2,53	1595	13,77	2,87
710	0,972	2,50	1630	14,92	2,89
795	1,315	2,50	1680	16,92	2,94
875	1,732	2,48	1735	19,08	3,04
955	2,20	2,49	1775	20,9	3,06
1020	2,70	2,50	1810	22,6	3,08
1075	3,28	2,52	1840	24,5	3,11
1130	3,97	2,56	1900	27,9	3,17
1185	4,76	2,59	1920	29,4	3,19
1240	5,59	2,62	1945	31,1	3,20
1295	6,57	2,65			

Fadentemperatur, weswegen man die letztere aus der ersteren ableiten kann. Da unterhalb 600° die Temperatur optisch nicht gemessen werden kann, wurde sie nach dieser Beziehung geschätzt. Das so berechnete Temperaturbereich ist in Fig. 6 durch gestrichelte Linien wiedergegeben. Für höhere Temperaturen wurde die Messung immer mit dem optischen Pyrometer ausgeführt.

Nun werde Fig. 6 erklärt. Der Faden 1 hat bei 0° einen mäßigen Widerstand, der wie bei amorpher Kohle mit steigender Temperatur abnimmt, bei etwa 1150° aber ein Minimum erreicht, um dann gleichmäßig anzusteigen.

Tabelle 3.

Faden 3. (Durchmesser = 0,106 mm, Länge = 6,88 cm.)

Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm	Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm
0	0	3,90	1460	7,78	2,79
—	0,103	2,93	1530	9,37	2,88
—	0,211	2,71	1600	11,18	2,95
—	0,445	2,58	1660	12,96	2,97
710	0,776	2,52	1720	15,19	3,05
820	1,210	2,51	1780	17,51	3,12
930	1,763	2,56	1830	19,88	3,16
1030	2,44	2,57	1880	22,6	3,22
1125	3,20	2,60	1925	25,4	3,27
1210	4,13	2,65	1980	28,5	3,32
1300	5,19	2,69	2040	31,7	3,37
1380	6,39	2,74			

Tabelle 4.

Faden 4. (Durchmesser = 0,133 mm, Länge = 6,85 cm.)

Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm	Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm
0	0	1,763	1325	6,07	2,19
—	0,034	1,642	1390	7,13	2,26
—	0,079	1,602	1445	8,26	2,32
—	0,179	1,604	1505	9,62	2,38
—	0,325	1,614	1550	10,75	2,43
—	0,500	1,623	1605	12,21	2,49
680	0,775	1,686	1655	13,72	2,56
768	1,048	1,719	1715	15,62	2,62
855	1,400	1,775	1770	17,47	2,68
950	1,887	1,835	1830	19,68	2,77
1020	2,33	1,878	1875	21,5	2,78
1090	2,88	1,936	1935	24,1	2,84
1130	3,62	2,01	1980	26,4	2,92
1215	4,31	2,06	2020	28,6	2,95
1260	5,02	2,11			

Dies Ergebnis ähnelt dem von Noyes für Achesongraphit gefundenen[1]). Für den Faden 2 ist der Kurvenverlauf ähnlich dem für 1, aber sein spezifischer Widerstand bei 0° ist nur etwa halb so groß, wie der von 1 und das Minimum liegt bei 900°. Die Kurve für den Faden 3 fällt fast mit der des Fadens 2 zusammen; man kann also daraus schließen, daß es gleichgültig ist, ob eine halbe Stunde oder eine Stunde lang auf 2500° erhitzt wurde. Für Faden 4 beträgt der spezifische Widerstand bei 0° den vierten Teil des Widerstandes von 1 und das Minimum liegt nun bei etwa 350°. Schließ-

[1]) Bradford Noyes, l. c.

Tabelle 5.

Faden 5. (Durchmesser = 0,126 mm, Länge = 6,85 cm.)

Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm	Temperatur °C	Energie Watt	Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^4$ Ω-cm
0	0	0,759	1275	5,60	1,817
—	0,0185	0,750	1340	6,68	1,913
—	0,0444	0,809	1400	7,87	1,994
—	0,1028	0,823	1450	9,20	2,08
—	0,1927	0,887	1505	10,65	2,16
—	0,330	0,969	1550	12,19	2,23
—	0,514	1,054	1610	13,97	2,32
660	0,755	1,137	1660	15,83	2,39
780	1,055	1,214	1710	18,06	2,49
870	1,445	1,306	1760	20,3	2,57
950	1,905	1,393	1805	22,5	2,62
1010	2,45	1,477	1860	25,1	2,71
1075	3,08	1,564	1905	27,8	2,78
1145	3,82	1,650	1960	30,5	2,84
1205	4,65	1,734	2000	33,3	2,89

lich wird bei Faden 5 der Widerstand bei 0° sehr klein und nähert sich dem von Robert, Pirani-Fehse und Ryschkewitsch gefundenen Werte; die Temperatur des Minimums sinkt auf Zimmertemperatur.

Fassen wir diese Tatsachen zusammen, so können wir schließen, daß nach höherer Erhitzungstemperatur oder längerer Erhitzungsdauer der Widerstand bei Zimmertemperatur sinkt, ebenso wie die Temperatur des Widerstandsminimums[1]), und daß bei Temperaturen jenseits dieses Minimums der Widerstand linear mit der Temperatur wächst mit einem Temperaturkoeffizienten von etwa $3 \cdot 10^{-3}$. Man kann daher annehmen, daß bei genügend hoher Erhitzungstemperatur und -dauer die Temperaturkurve des Widerstandes denselben Verlauf wie bei den Metallen zeigen wird.

e) Versuchsfehler. Wir wollen jetzt die wesentlichen Fehlerquellen bei der Ermittlung des spezifischen Widerstandes untersuchen.

1. Der bei unserem Versuch benutzte Faden kann nicht völlig gleichförmigen Durchmesser haben; die Abweichung vom Mittelwert beträgt höchstens 5%. Das ist aber kein sehr ernsthafter Einwand; denn bei der Herstellung des Fadens nach der Niederschlagsmethode wird, wenn die Fadentemperatur nicht längs der ganzen Fadenlänge dieselbe ist, die Kohleabscheidung an Stellen hoher Temperatur stärker sein als an denen niedrigerer Temperatur, so daß der Querschnitt an den erstgenannten Stellen stärker als an den anderen wächst und so bestrebt ist, die Tempe-

[1]) C. A. Hansen, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **16**, 329, 1909; M. Pirani u. W. Fehse, l. c.

ratur längs des Fadens auszugleichen. Wenn also der Faden selbst offensichtlich ungleichmäßig dick ist, so verhält er sich doch so, daß die Temperatur über seine ganze Länge gleich ist. Dies ist der besondere Vorteil der bei diesem Versuch benutzten Herstellungsmethode. Kurz gesagt, stellt die Ungleichförmigkeit des Fadendurchmessers nicht die wesentliche Fehlerquelle dar, sie verursacht nur den Fehler für den mittleren Durchmesser, der zur Berechnung des spezifischen Widerstandes benutzt wird, und daher fällt dieser Fehler für die vorliegende Untersuchung nicht so sehr ins Gewicht; denn die Temperaturkurve des Widerstandes kann dadurch nicht verzerrt werden.

2. Bei der Widerstandsmessung bei 0^0 war es möglich, daß der Faden wegen des kleinen durch ihn hindurchgehenden Stromes eine etwas höhere Temperatur hatte; es wurde daher hier ein Versuch mit 4 und 6 Volt zwischen BB in Fig. 5 ausgeführt, wobei sich aber die Temperaturerhöhung als vernachlässigbar klein erwies.

3. Der Kontaktwiderstand zwischen Faden und Spannungsabnehmern ist, wie schon erwähnt wurde, vernachlässigbar.

4. Der Einfluß des Temperaturabfalls in der Nähe der Kontaktstellen von Faden und Spannungsabnehmer. Da die Länge des Fadens etwa das 600fache seines Durchmessers beträgt, ist das Gebiet des Temperaturabfalls verhältnismäßig kurz; dieser Effekt ist aber wahrscheinlich die hauptsächlichste Fehlerquelle in diesem Versuche.

5. Die Temperaturen der äußeren und inneren Schichten des Fadens können voneinander verschieden sein. Dieser Unterschied geht bis zu 25^0, wenn man nur die Strahlung von der Oberfläche des Fadens in Betracht zieht.

6. Kohle hat ein um ein wenig geringeres Emissionsvermögen als ein schwarzer Körper; diese Korrektion wurde aber nicht berücksichtigt.

Zusammenfassend können wir sagen, daß, wenn man alle diese Fehler korrigiert, die Temperaturkurve des Widerstandes in einer oder der anderen Richtung etwas verschoben, die allgemeine Form aber unverändert bleiben würde.

f) Röntgenuntersuchung. Die durch das Erhitzen verursachte Änderung der Korngröße wurde nach der Debye-Scherrer-Methode untersucht; es wurde dazu eine kleine Metallröhre mit Eisenantikathode benutzt, mit einer Spannung von 40 kV, einem Strom von 15 mA und einer Belichtungsdauer von 7 Stunden bei einem Kameradurchmesser von 55 mm.

Fig. 7 bringt die mit einem Mikrophotometer aufgenommenen Intensitätskurven der Debye-Scherrer-Aufnahmen. Die erste Kurve gehört zu

einem Faden F_1, der nach der in Fig. 1 skizzierten Methode hergestellt war, aber nicht zur Widerstandsmessung benutzt wurde. Die Kurve zeigt, daß dieser Faden sehr feinkörnig ist, da die Maxima für die Linien mit

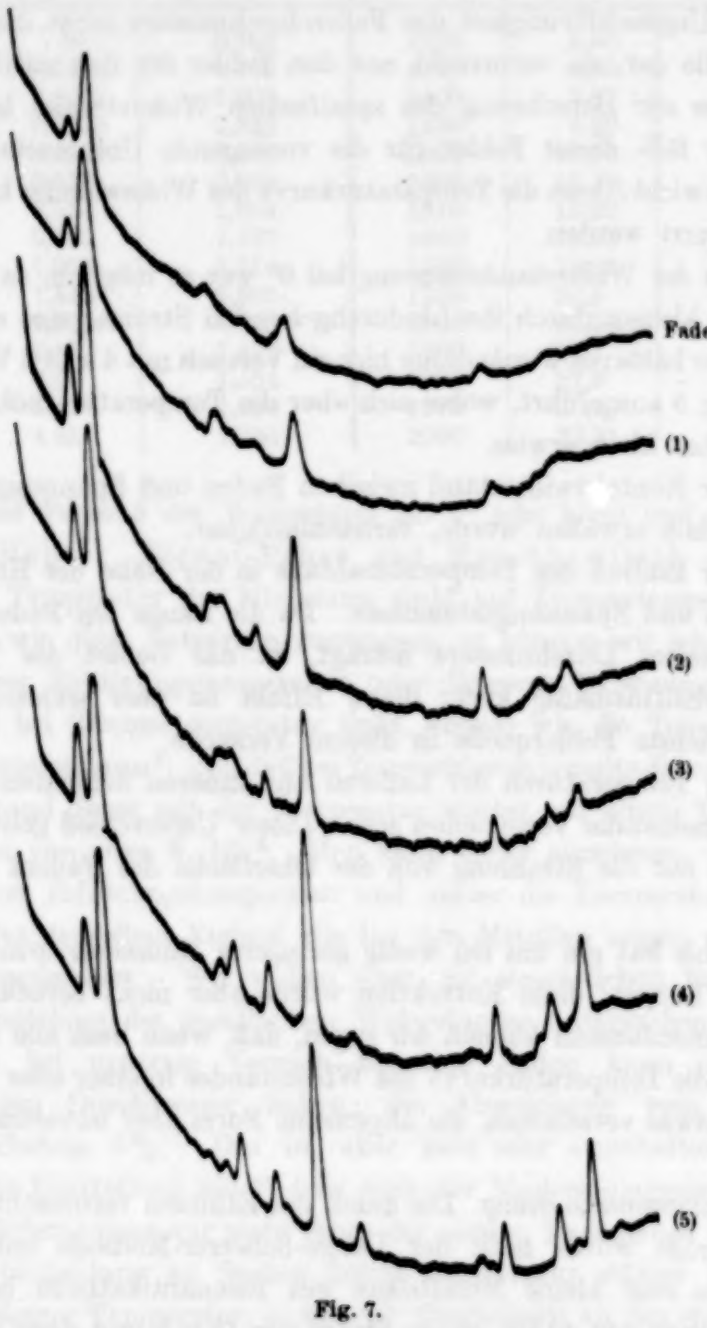


Fig. 7.

großem Ablenkungswinkel sehr flach sind. Beim Faden 1, der einmal auf 2000° im Vakuum erhitzt worden war, ist dies Maximum etwas schärfer als beim vorigen, das Korn muß in diesem Faden also größer sein. Bei

Faden 2, der eine halbe Stunde lang auf 2500° erhitzt worden war, ist das Maximum verhältnismäßig scharf, woraus man schließen kann, daß das Kornwachstum durch die Erhitzung auf 2500° bedingt wurde. Bei Faden 3, der eine Stunde lang auf 2500° erhitzt war, ließ sich kein weiteres Kornwachstum beobachten, was mit den Ergebnissen der Widerstandsmessungen übereinstimmt. Bei Faden 4, der eine halbe Stunde lang auf 3000° erhitzt worden war, werden die Linien noch schärfer und die Korngröße wird gleich der von gewöhnlichen Metallen. Das läßt sich noch deutlicher an Faden 5 erkennen, der eine Stunde lang auf 3000° erhitzt worden war. Wir können also sehen, daß die Korngröße mit steigender Temperatur und Erhitzungsdauer wächst.

Aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen wurde auch die Gitterkonstante bestimmt und keine Abhängigkeit von der Wärmebehandlung festgestellt. Andererseits hat Krishnamurti[1]) gezeigt, daß die Gitterkonstante der amorphen Kohle größer ist, als die von gewöhnlichem Graphit.

Die relative Intensität der Linien in Fig. 7 weicht insofern von der für gewöhnlichen Graphit ab, als unsere Fäden Faserstruktur haben. Beim Faden 5 kann man die Faserstruktur deutlich sehen, die Basisfläche des orthohexagonalen Gitters[2]) liegt der Fadenachse parallel.

Auch die Kohle aus Kunstseide, die als Seele des Fadens benutzt war, wurde mit Röntgenstrahlen untersucht. Es ergab sich, daß eine unbehandelte Probe gar keine Linien zeigte, daß aber eine halbe Stunde lang auf 2500° und 3000° erhitzte Proben die Linie (002 α) deutlich hervorriefen. Man kann daraus schließen, daß die unbehandelte Kohle aus Kunstseide aus Kristallen besteht, die so klein sind, daß man sie als amorph bezeichnen kann; erhitzt man sie aber auf genügend hohe Temperaturen, so tritt Kristallwachstum ein.

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen folgt, daß das Kornwachstum durch Erhitzen auf hohe Temperaturen eintrat. Andererseits wurde dabei der elektrische Widerstand kleiner und bekam einen Wert, der dem der Metalle nahe liegt. Aus diesen beiden Tatsachen kann man schließen, daß der Kohlenstoff in seinen elektrischen Eigenschaften metallisch wird, wenn Kornwachstum eintritt.

§ 3. Theoretische Betrachtung. Man hat bisher den Kohlenstoff als zu einer Klasse von Halbleitern, wie Bor, Silicium, Titan, Germanium, Zirkon und Selen gehörend betrachtet und hat bisher angenommen, daß

[1]) l. c.
[2]) O. Hassel u. H. Mark, ZS. f. Phys. **25**, 317, 1924.

diese Elemente einen hohen elektrischen Widerstand mit negativem Temperaturkoeffizienten bei gewöhnlicher Temperatur besitzen. Aber neuere Untersuchungen von Ryschkewitsch[1]) an Graphit, von Seeman[2]) und Schulze[3]) an Silicium und von Clausing und Moubis[4]) an Zirkon und Titan zeigen, daß die Einkristalle dieser Substanzen ebenso wie die gewöhnlichen Metalle kleinen Widerstand mit positivem Temperaturkoeffizienten haben. Aus diesen Tatsachen und auch aus unseren Ergebnissen kann man schließen, daß sich Kohle in ihren elektrischen Eigenschaften ursprünglich metallisch verhält, daß sie sich aber infolge ihres hochdispersen Zustandes scheinbar wie ein Halbleiter mit negativem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes verhält.

Wir wollen jetzt überlegen, warum die Korngröße das elektrische Verhalten so stark beeinflußt; hier sind die folgenden drei Ursachen zu nennen:

1. der Einfluß von Verunreinigungen an der Korngrenze.
2. der Einfluß eines Zwischenraums an der Korngrenze.
3. die Veränderung der Anzahl freier Elektronen an der Oberflächenschicht der Korngrenze.

Wenn auch eine Verunreinigung an der Korngrenze den elektrischen Widerstand vermehrt, so ist dieser Zuwachs doch wegen des Matthiessenschen Gesetzes[5]) nicht temperaturabhängig, weswegen die Temperaturabhängigkeit des Kohlewiderstandes durch Verunreinigungen nicht erklärt werden kann.

Betrachten wir nun die zweite Ursache. Das Vorhandensein von Spalten wird durch die Tatsache bestätigt, daß die Dichte von amorpher Kohle im allgemeinen kleiner ist als die von Graphit. Nach der Wellenmechanik ist der Widerstand dieser Spalte groß und hängt exponentiell von ihrer Breite ab, nicht aber von der Temperatur[6]). Aber mit steigender Temperatur werden sich die Spalte der Korngrenzen vergrößern und mit ihnen der Widerstand. Diese Folgerungen widersprechen den Erfahrungstatsachen diametral. Daher kann die zweite Ursache die Temperatur-

---

[1]) l. c.
[2]) H. J. Seeman, Phys. ZS. **28**, 765, 1927; **29**, 94, 1928.
[3]) A. Schulze, ZS. f. techn. Phys. **11**, 443, 1930; Phys. ZS. **31**, 1062, 1930.
[4]) A. Clausing u. G. Moubis, Physica **7**, 245, 1927.
[5]) A. Matthiessen u. C. Vogt, Pogg. Ann. **122**, 19, 1864.
[6]) Vor kurzem haben J. Frenkel (Phys. Rev. **36**, 1604, 1930) u. auch W. Ehrenberg u. H. Hönl (ZS. f. Phys. **68**, 289, 1931) dies Ergebnis gefunden. Auch ich habe den Effekt berechnet, bisher aber noch nichts darüber veröffentlicht.

abhängigkeit des Kohlewiderstandes nicht erklären und wir müssen auf die dritte Ursache zurückgehen.

An der Oberflächenschicht von Kristalliten wird das Gitter etwas weitmaschiger[1]) sein als im Innern, weswegen eine gewisse Anzahl freier Elektronen, die im normalen Gitter vorhanden wären, zu gebundenen Elektronen wird[2]), womit also die Zahl der freien Elektronen in der Oberflächenschicht kleiner ist als im Innern; mit steigender Temperatur aber führen die Atome heftige thermische Bewegungen aus, wodurch diejenigen Elektronen, die wegen der kleinen Gitteraufweitung in der Oberflächenschicht lose an Kerne gebunden waren, allmählich frei werden; dadurch wird also die Zahl freier Elektronen mit der Temperatur gesteigert[3]) und infolgedessen der elektrische Widerstand vermindert. Dieser Einfluß — die dritte Ursache — wächst offenbar mit steigendem Dispersionsgrad der Substanz.

Andererseits vermehren winzige Spalte in der Korngrenze den elektrischen Widerstand bei einer gegebenen Temperatur, aber diese Spalte werden mit abnehmender Korngröße zahlreicher werden, weswegen der Widerstand einer Substanz bei einer gegebenen Temperatur mit dem Dispersionsgrad steigt, wie wir beim Graphit gesehen haben. Bei hohen Temperaturen steigt die Zahl der Zusammenstöße der freien Elektronen, wodurch, wie es bei den Metallen gut bestätigt ist, der Widerstand mit der Temperatur steigt. Gleichzeitig nimmt der elektrische Widerstand in einer dispersen Substanz infolge der dritten Ursache, wie oben besprochen, ab. Daher ist das Ergebnis dieser beiden entgegengesetzten Einflüsse, daß der Widerstand der Kohle zunächst bei Temperatursteigerung abnimmt, ein Minimum erreicht und dann gleichmäßig steigt. Wenn die Kohlekristalle größer und größer werden, nehmen die Grenzflächen an Gesamtflächeninhalt ab, weswegen der zweite, den Widerstand vermindernde Einfluß immer kleiner wird. Infolgedessen wird die Widerstandsabnahme mit steigender Temperatur immer kleiner und kleiner, und schließlich verschwindet die letzte Widerstandsanomalie, wie unser Versuch das gezeigt hat.

Diese Theorie wird auch durch die folgenden Tatsachen gestützt. Den Umstand, daß der elektrische Widerstand amorpher Kohle[4]) durch Druck

---

[1]) P. Krishnamurti, l. c.

[2]) K. Höjendahl, Phil. Mag. **48**, 349, 1924; J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

[3]) A. T. Waterman, Phys. Rev. **22**, 259, 1923; H. Margenau, Phys. ZS. **31**, 540, 1930.

[4]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **56**, 61, 1921.

verringert wird, kann man offenbar der Verminderung der Spalte an den Korngrenzen infolge des Druckes zuschreiben. Aus ähnlichen Gründen haben Metalle, die durch Verdampfen oder kathodische Zerstäubung hergestellt sind, einen höheren Widerstand als das massive Metall und einen kleinen Temperaturkoeffizienten, oder manchmal sogar einen negativen[1]). Ferner ist auch der elektrische Widerstand des gepreßten Pulvers verschiedener Metalle sehr groß gegenüber den massiven Metallen und sein Temperaturkoeffizient ist zuweilen negativ[2]). Um diese Aussage zu bestätigen, wurde der Versuch mit gepreßtem Eisenpulver wiederholt. Reduziertes Eisenpulver von Merck wurde mit einem Druck von 100 kg/mm^2 in eine zylindrische Form, 5 mm dick und 3 cm lang, gepreßt; sein elektrischer Widerstand und dessen Veränderung durch Erhitzen wurde potentiometrisch mit den folgenden Ergebnissen gemessen:

Wärmebehandlung	Spezifischer Widerstand bei 18° in Ohm cm	Temperaturkoeffizient 18 bis 90°
20 Stunden auf 90° erhitzt . . .	$729 \cdot 10^{-4}$	$-4{,}26 \cdot 10^{-3}$
$^1/_2$ Stunde auf 550° erhitzt . . .	$0{,}705 \cdot 10^{-4}$	$+5{,}35 \cdot 10^{-3}$

Frisch gepreßtes Pulver hat einen hohen Widerstand, der mit der Zeit abnimmt. Um die Substanz in stabilem Zustand zu haben, wurde sie 20 Stunden lang auf 90° erhitzt; diese Probe hatte einen hohen Widerstand und negativen Temperaturkoeffizienten wie amorphe Kohle. Dieselbe Substanz wurde auch im Vakuum eine halbe Stunde lang auf 550°, das ist die Rekristallisationstemperatur des Eisens[3]), erhitzt. Das Ergebnis zeigt, daß der spezifische Widerstand hierdurch beträchtlich kleiner geworden ist und daß sein Temperaturkoeffizient jetzt wie der des massiven Eisens positiv ist.

Wir haben also in dieser Beziehung unsere Ansicht bestätigt gefunden, daß nämlich Graphit ursprünglich dieselben elektrischen Eigenschaften hat wie die gewöhnlichen Metalle, daß aber seine Feinkörnigkeit seinen elektrischen Widerstand erheblich vergrößert und dessen Temperaturkoeffizienten in der Nähe der Zimmertemperatur negativ werden läßt. Dieselbe Erklärung läßt sich auch auf die übrigen Halbleiter Bor, Silicium, Titan, Germanium, Zirkon usw. anwenden.

---

[1]) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 413, 428, 1928; E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; F. Gross, ZS. f. Phys. **64**, 520, 1930; J. C. Steinberg, Phys. Rev. **21**, 22, 1923.

[2]) J. Koenigsberger u. O. R. Reichenheim, Phys. ZS. **7**, 570, 1906.

[3]) S. Satô, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **20**, 140, 1931.

Zusammenfassung der vorliegenden Untersuchung.

1. Der elektrische Widerstand von reinem künstlichen Graphit wurde im Bereich zwischen 0 und 2000° gemessen, wobei die auf 2500 oder 3000° erhitzten Proben mit der unbehandelten verglichen wurden.

2. Die Röntgenuntersuchung zeigte, daß das Kornwachstum des Graphits bei seiner Erhitzung auf 2500 bis 3000° einsetzt.

3. Graphit, der aus kleinen Kristallen besteht, hat einen viel größeren Widerstand als Metalle; mit steigender Temperatur wird der Widerstand zunächst kleiner, erreicht ein Minimum und steigt von da gleichmäßig an. Setzt durch Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen das Kornwachstum des Graphits ein, so verschiebt sich das Minimum der Temperaturkurve des Widerstandes zu tieferen Temperaturen und der Widerstand der Substanz, die eine Stunde lang auf 3000° erhitzt worden war, unterscheidet sich ebenso wie ihr Temperaturkoeffizient nicht mehr von gewöhnlichen Metallen.

4. Diese Tatsachen werden durch eine von mir vorgeschlagene Theorie erklärt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. K. Honda für seine freundliche Leitung meinen herzlichen Dank aussprechen, ebenso wie Herrn Professor M. Yamada für seine wertvollen Vorschläge und auch den Herren T. Momma und S. Ôtsuki für ihre eifrige Hilfe.

Zur Theorie der Störungen in Bandenspektren.

Von **G. P. Ittmann** in Utrecht.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1931.)

Es wird eine Theorie der Störungen in Dublettbandenspektren unter Berücksichtigung des Elektronenspins entwickelt. Mehrere an den Banden von CN, SiN und N_2^+ beobachtete Phänomene finden an Hand dieser Rechnungen eine Deutung.

Einleitung. Eine Theorie der Störungen in den Bandenspektren zweiatomiger Moleküle wurde zuerst von Kronig[1]) gegeben. Er zeigte, daß die Abweichungen der Terme von den gewöhnlichen Termformeln gewissen Gliedern in der Wellengleichung des Systems zugeschrieben werden müssen, die bei der Ableitung dieser Formeln vernachlässigt werden. Berücksichtigt man jene Terme nach den Methoden der Störungsrechnung, so erhält man Erscheinungen, wie sie experimentell beobachtet worden sind. Bei der quantitativen Behandlung wurde nur der Fall der Singulett-Terme untersucht. Da sich aber die in letzter Zeit erhaltenen experimentellen Resultate[2]) hauptsächlich auf Dublettbanden beziehen, schien es wünschenswert, die Rechnungen auf einen von Null verschiedenen Elektronenspin zu verallgemeinern. Die dabei auftretenden Verhältnisse werden ziemlich verwickelt, und wir wollen deshalb im folgenden einen ganz bestimmten Fall, nämlich die Störung eines $^2\Sigma$-Zustandes durch einen $^2\Pi$-Zustand besprechen. Dieser Fall ist theoretisch besonders lehrreich, und außerdem sind unter dem experimentellen Material nur hierfür eingehend untersuchte Beispiele bekannt. Dieselbe Methode kann dann leicht auch auf die gegenseitige Störung zweier $^2\Sigma$-Zustände oder zweier $^2\Pi$-Zustände angewandt werden.

§ 1. Die ungestörten Energieniveaus. Wir betrachten, wie gesagt, einen $^2\Sigma$- und einen $^2\Pi$-Zustand eines zweiatomigen Moleküls und nehmen an, daß gewisse Rotationsschwingungsniveaus des letzteren ungefähr dieselbe Energie haben, wie gewisse Rotationsschwingungsniveaus des ersteren, was die grundsätzliche Vorbedingung für das Auftreten einer Störung ist. Sowohl für den $^2\Sigma$- wie für den $^2\Pi$-Zustand gehen wir in nullter Näherung der Störungsrechnung vom Hundschen Kopplungsfall a) aus. Dies bedeutet, daß in der Wellengleichung gewisse Terme fort-

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

[2]) F. A. Jenkins, Phys. Rev. **31**, 539, 1928; J. Rosenthal u. F. A. Jenkins, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 381, 1929; F. A. Jenkins u. H. de Laszlo, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 103, 1929.

gelassen werden. Daß wir auch für den $^2\Sigma$-Term vom Falle a) ausgehen, obwohl er in Wirklichkeit viel näher dem Falle b) liegt, ist deshalb notwendig, weil bei einer Störungsrechnung natürlich für alle an der Störung beteiligten Energieniveaus dieselbe Störungsfunktion benutzt werden muß.

Die Energie der Rotationsniveaus J, die zu dem in Frage kommenden Schwingungsniveau (in dem später zu behandelnden Beispiel des CN

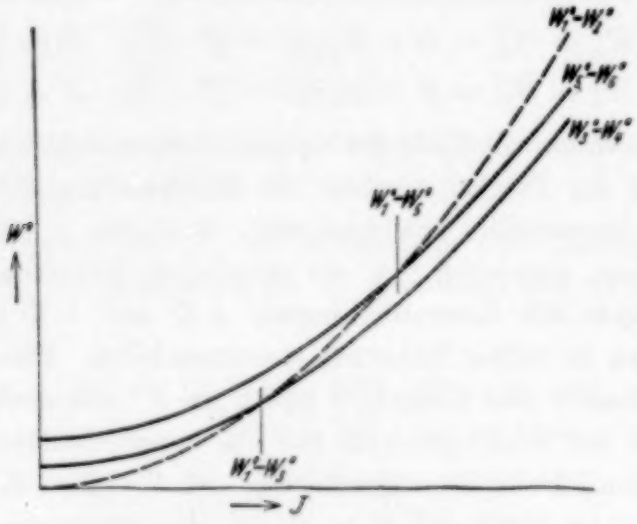


Fig. 1. Die ungestörten Energieniveaus W^0.

zum Schwingungsniveau $v = 11$) des $^2\Sigma$-Zustandes gehören, wird mit ziemlicher Annäherung durch einen Ausdruck von der Form

$$W_1^0 = W_2^0 = C + B_\Sigma [(J + \tfrac{1}{2})^2 + \tfrac{1}{4}], \qquad J = \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{2}, \cdots \tag{1}$$

gegeben sein. C ist dabei eine Konstante,

$$B_\Sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 I_\Sigma},$$

wobei I_Σ das Trägheitsmoment des Moleküls im $^2\Sigma$-Zustand bedeutet, und J ist die Rotationsquantenzahl, die den Gesamtimpuls des Moleküls einschließlich des Spins darstellt. Das $\frac{1}{4}$ in der eckigen Klammer ist bequemlichkeitshalber hinzugefügt. Jedes der Niveaus J hat außer der räumlichen noch eine zweifache Entartung, da der Elektronenspin noch parallel oder antiparallel zur Kernverbindungslinie stehen kann. Dies ist in der Gleichung (1) durch die zwei Indizes 1 und 2 von W^0 angedeutet. In Fig. 1 ist die Gleichung (1) graphisch dargestellt; die Rotationsniveaus erhält man, indem man die Schnittpunkte der gestrichelten Kurve mit den Vertikalen $J = {}^1/_2, {}^3/_2, \ldots$ auf die W-Achse projiziert.

Auf genau dieselbe Weise läßt sich der $^2\Pi$-Zustand behandeln, nur ist hierbei zu beachten, daß wir zwei Reihen von Rotationsniveaus haben,

entsprechend den in Betracht kommenden Schwingungsniveaus (im Beispiel $v = 4$) in jedem der Zustände $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$. Diese sind ja auch in nullter Näherung schon voneinander verschieden, da bei $^2\Pi_{1/2}$ der Spinimpuls Σ um die Kernverbindungslinie dem Bahnimpuls Λ entgegengesetzt gerichtet ist, während sie bei $^2\Pi_{3/2}$ parallel stehen. Analog den Energien der $^2\Sigma$-Niveaus können wir dann die Energien der Rotationsniveaus dieser beiden Reihen in ihrer Abhängigkeit von J durch die Formeln:

$$^2\Pi_{3/2} \qquad W_3^0 = W_4^0 = D + B_\Pi[(J+\tfrac{1}{2})^2 - \tfrac{3}{4}], \quad J = \tfrac{3}{2}, \tfrac{5}{2}, \cdots \qquad (2)$$

$$^2\Pi_{1/2} \qquad W_5^0 = W_6^0 = E + B_\Pi[(J+\tfrac{1}{2})^2 + \tfrac{5}{4}], \quad J = \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{2}, \cdots \qquad (3)$$

darstellen. Die Werte von B_Π dürfen für beide Reihen als gleich angenommen werden, da ja das Trägheitsmoment des Moleküls von der Orientierung des Spins nur unwesentlich abhängen wird. Auch hier ist wieder jedes der Rotationsniveaus, abgesehen von der räumlichen Entartung doppelt, da je zwei Zustände mit Gesamtdrehimpuls $+\Omega$ und $-\Omega$ um die Kernverbindungslinie in nullter Näherung zusammenfallen. Dies ist durch die doppelten Indizes 3 und 4, sowie 5 und 6 an W^0 angedeutet. In Fig. 1 sind auch die den Gleichungen (2) und (3) entsprechenden Kurven eingetragen worden. Dabei ist angenommen, daß $C < D < E$, der $^2\Pi$-Term also „verkehrt" ist, sowie daß $B_\Pi < B_\Sigma$ ist (dies wegen des später zu behandelnden Beispiels).

§ 2. Die Störungsdeterminante. Wie von Kronig[1]) und van Vleck[2]) gezeigt wurde, sind die Matrixelemente der Störungsfunktion nur für solche Paare von Niveaus von Null verschieden, die den gleichen Wert von J haben, während sich ihre Werte Ω höchstens um eine Einheit unterscheiden. In unserem Beispiel gibt es, von der räumlichen Entartung abgesehen, zu jedem J-Werte sechs Niveaus, die paarweise zusammenfallen. Wir erhalten also eine sechsreihige Störungsdeterminante, die wir hierunter angeben:

$$\begin{vmatrix}
W_1^0 - W & H_{12}^0 & H_{13}^0 & 0 & H_{15}^0 & H_{16}^0 \\
H_{12}^0 & W_2^0 - W & 0 & H_{13}^0 & H_{16}^0 & H_{15}^0 \\
H_{13}^0 & 0 & W_3^0 - W & 0 & H_{35}^0 & 0 \\
0 & H_{13}^0 & 0 & W_4^0 - W & 0 & H_{35}^0 \\
H_{15}^0 & H_{16}^0 & H_{35}^0 & 0 & W_5^0 - W & 0 \\
H_{16}^0 & H_{15}^0 & 0 & H_{35}^0 & 0 & W_6^0 - W
\end{vmatrix}$$

[1]) l. c.; siehe auch R. de L. Kronig, Band Spectra and Molecular Structure, Cambridge, University Press, 1930, S. 40ff., für eine allgemeine Übersicht der hier erörterten Erscheinungen.

[2]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929.

Dabei werden die Energiewerte W^0, von denen wir hier ausgegangen sind, durch die Formeln (1), (2) und (3) dargestellt, während die Matrixelemente H^0_{ik} nach den oben genannten Verfassern gegeben sind durch:

$$\begin{aligned} H^0_{12} &= B_\Sigma\,(J+\tfrac{1}{2}),\\ H^0_{35} &= B_\Pi\,\sqrt{(J-\tfrac{1}{2})\,(J+\tfrac{3}{2})},\\ H^0_{13} &= a\quad\sqrt{(J-\tfrac{1}{2})\,(J+\tfrac{3}{2})},\\ H^0_{15} &= b,\\ H^0_{16} &= c\quad(J+\tfrac{1}{2}). \end{aligned}$$

Die Größen a, b und c sind dabei im allgemeinen klein gegen B_Σ und B_Π und praktisch unabhängig von J.

Zunächst ist es möglich, die sechsreihige Determinante als Produkt zweier dreireihiger Determinanten zu schreiben, und zwar als Produkt der folgenden:

$$\begin{vmatrix} W^0_1-H^0_{12}-W & H^0_{13} & H^0_{15}-H^0_{16}\\ H^0_{13} & W^0_3-W & H^0_{35}\\ H^0_{15}-H^0_{16} & H^0_{35} & W^0_5-W \end{vmatrix},\quad \begin{vmatrix} W^0_2+H^0_{12}-W & H^0_{13} & H^0_{15}+H^0_{16}\\ H^0_{13} & W^0_4-W & H^0_{35}\\ H^0_{15}+H^0_{16} & H^0_{35} & W^0_6-W \end{vmatrix}\cdot \tag{4}$$

Setzt man diese gleich Null, so erhält man zwei Gleichungen dritten Grades für die unbekannten Energiewerte W. Statt sie streng zu lösen, werden wir sie nach einer Methode behandeln, die die Natur der verschiedenen Störungsglieder viel deutlicher zum Vorschein kommen läßt.

§ 3. Verzerrung der Spinmultipletts durch Rotation. Statt der obigen Determinanten (4) betrachten wir zunächst die folgenden einfacheren Determinanten:

$$\begin{vmatrix} W^0_1-H^0_{12}-W & 0 & 0\\ 0 & W^0_3-W & H^0_{35}\\ 0 & H^0_{35} & W^0_5-W \end{vmatrix},\quad \begin{vmatrix} W^0_2+H^0_{12}-W & 0 & 0\\ 0 & W^0_4-W & H^0_{35}\\ 0 & H^0_{35} & W^0_6-W \end{vmatrix}, \tag{5}$$

welche aus (4) bei Vernachlässigung der die Konstanten a, b, c enthaltenden kleineren Matrixelemente entstehen. Durch Multiplikation der letzten beiden Reihen oder Spalten mit geeigneten Faktoren und Addition bringen wir sie auf die Diagonalform:

$$\begin{vmatrix} W'_1-W & 0 & 0\\ 0 & W'_3-W & 0\\ 0 & 0 & W'_5-W \end{vmatrix},\quad \begin{vmatrix} W'_2-W & 0 & 0\\ 0 & W'_4-W & 0\\ 0 & 0 & W'_6-W \end{vmatrix}.$$

Dann sind die neuen Energiewerte gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} W_1' &= W_1^0 - H_{12}^0, \\ W_2' &= W_1^0 + H_{12}^0, \\ W_3' = W_4' &= \frac{W_5^0 + W_3^0}{2} - \sqrt{\left(\frac{W_5^0 - W_3^0}{2}\right)^2 + (H_{35}^0)^2}, \\ W_5' = W_6' &= \frac{W_5^0 + W_3^0}{2} + \sqrt{\left(\frac{W_5^0 - W_3^0}{2}\right)^2 + (H_{35}^0)^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

In Fig. 2 sind diese Energiewerte als Funktionen von J dargestellt worden, und zwar die zum $^2\Sigma$-Zustand gehörigen W_1' und W_2' wiederum gestrichelt, die zum $^2\Pi$-Zustand gehörigen $W_3' = W_4'$ und $W_5' = W_6'$ voll ausgezogen. Die Energiewerte W_1' und W_2' können wir auch in der Form

$$W' = C + B_\Sigma (K + {}^1/_2)^2$$

schreiben, wenn wir $K = J - {}^1/_2$ für W_1' und $K = J + {}^1/_2$ für W_2' einsetzen. Dies Resultat ist nichts anderes als die schon von van Vleck (l. c.) untersuchte Ordnung der Rotationsniveaus von $^2\Sigma$ nach K, entsprechend dem extremen Hundschen Kopplungsfall *b*). Die beiden Kurven für $W_{3,4}'$ und $W_{5,6}'$ sind nicht mehr parallel, sondern entfernen sich voneinander für wachsendes J. Wir haben es hier mit der Verzerrung der Spinmultipletts durch Rotation zu tun, wie sie schon von Kemble, Hill und van Vleck, und van Vleck[1]) untersucht wurde; jedoch ist der Verlauf der Werte W' als Funktion von J in dieser Näherung noch ganz glatt.

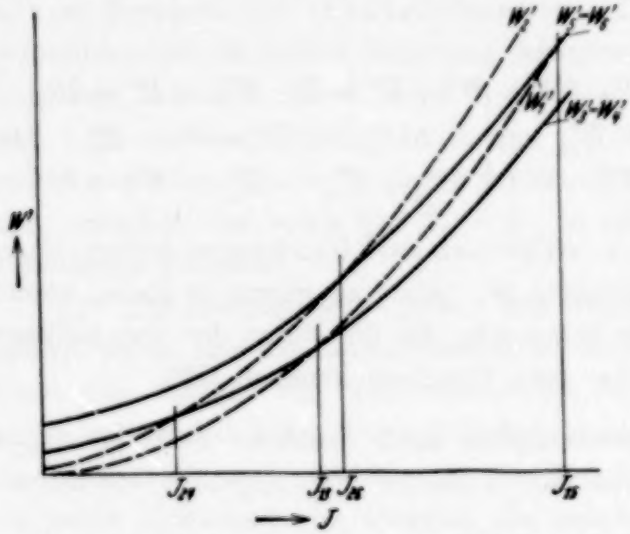


Fig. 2. Die durch Rotation verzerrten Energieniveaus W'.

[1]) E. C. Kemble, Phys. Rev. **30**, 387, 1927; E. L. Hill und J. H. van Vleck, ebenda **32**, 250, 1928; J. H. van Vleck, ebenda **33**, 467, 1929; siehe auch R. de L. Kronig, Band Spectra and Molecular Structure, S. 44 ff.

§ 4. Die eigentlichen Störungen. Die Determinanten (4) behandeln wir nun genau so wie im vorhergehenden Paragraphen die Determinanten (5), um an Stelle von H^0_{35} eine Null zu bekommen. Das Resultat ist:

$$\begin{vmatrix} W'_1 - W & H'_{13} & H'_{15} \\ H'_{13} & W'_3 - W & 0 \\ H'_{15} & 0 & W'_5 - W \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} W'_2 - W & H'_{24} & H'_{26} \\ H'_{24} & W'_4 - W & 0 \\ H'_{26} & 0 & W'_6 - W \end{vmatrix} \cdot \quad (7)$$

Dabei sind die Energiewerte W', welche wir nun als die ungestörten Niveaus betrachten werden, durch die Formeln (6) gegeben, und für die Matrixelemente H'_{ik} erhalten wir folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} H'_{13} &= \alpha H^0_{13} && - \beta (H^0_{15} - H^0_{16}), \\ H'_{15} &= \alpha (H^0_{15} - H^0_{16}) + \beta H^0_{13}, \\ H'_{24} &= \alpha H^0_{13} && - \beta (H^0_{15} + H^0_{16}), \\ H'_{26} &= \alpha (H^0_{15} + H^0_{16}) + \beta H^0_{13}. \end{aligned}$$

Hierbei bedeutet:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}\left[1 + \sqrt{1 - \left(\frac{H^0_{35}}{\Delta'_{35}}\right)^2}\right]},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{H^0_{35}}{\Delta'_{35}}\right)^2}\right]},$$

worin:

$$\Delta'_{35} = \frac{W'_5 - W'_3}{2}.$$

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, haben wir angenommen, daß für genügend kleine J-Werte $W'_1 < W'_2 < W'_3 = W'_4 < W'_5 = W'_6$ gilt, und die erste Überschneidung dieser, hier als ungestört betrachteten Energieniveaus bei demjenigen Werte J_{24} stattfindet, für den $W'_2 = W'_4$ ist. In der Nähe dieses J-Wertes gilt: $W'_6 - W'_2 \gg |W'_4 - W'_2|$ und deshalb können wir in diesem Gebiete in erster Näherung den Einfluß von H'_{26} auf die Lage der Energieniveaus vernachlässigen. Die zweite Störungsdeterminante (7) dürfen wir also in der Nähe der ersten, eigentlichen Störung in folgender, vereinfachter Form ansetzen:

$$\begin{vmatrix} W'_2 - W & H'_{24} & 0 \\ H'_{24} & W'_4 - W & 0 \\ 0 & 0 & W'_6 - W \end{vmatrix}.$$

Es ist klar, daß in diesem Gebiet nur die Niveaus W_2'' und W_4'' erheblich von den gestrichenen Energiewerten abweichen:

$$\left.\begin{matrix} W_2'' \\ W_4'' \end{matrix}\right\} = \frac{W_4' + W_2'}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{W_4' - W_2'}{2}\right)^2 + (H_{24}')^2},$$

und also haben nur diese hier eine eigentliche Störung erlitten. In vollkommen analoger Weise behandeln wir die drei Störungen, welche bei den höheren Werten J_{13}, J_{23}, J_{15} auftreten, für die: $W_1' = W_3'$, $W_2' = W_6'$, $W_1' = W_5'$ gilt.

Das allgemeine Verhalten der sechs zu einem J-Werte gehörigen Energieniveaus mit zunehmendem J ist in Fig. 3 gezeigt, wobei die Kurven für die $^2\Sigma$-Niveaus gestrichelt, die für die $^2\Pi$-Niveaus voll ausgezogen sind. Bekanntlich überschneiden die Wurzeln der Störungsdeterminante sich niemals, sondern entfernen sich voneinander an denjenigen Stellen, wo die angenäherten Lösungen Schnittpunkte aufweisen. Man sieht jetzt auch, daß man wirklich sechs verschiedene Niveaus bekommt, da: $W_1'' \neq W_2''$, $W_3'' \neq W_4''$, $W_5'' \neq W_6''$ ist.

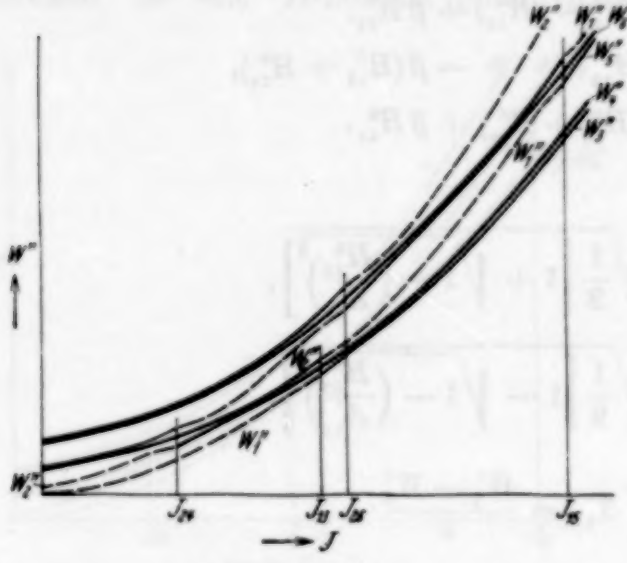


Fig. 3.
Die gestörten Energieniveaus W''.

In größerer Entfernung von den J-Werten, bei denen zwei Niveaus zusammenfallen, geht die so erhaltene Aufspaltung für den $^2\Sigma$-Zustand in die gewöhnliche ϱ-Verdopplung, für den $^2\Pi$-Zustand in die gewöhnliche Λ-Verdopplung über, wie sie schon van Vleck (l. c.) untersucht hat.

§ 5. Die Intensitäten. Bevor wir zum Vergleich mit der Erfahrung übergehen, sei noch kurz der Verlauf der Intensitäten in der Nähe der Störungen angegeben[1]). Nehmen wir z. B. die erste Störung in Fig. 3, die zwischen den Niveaus W_2' und W_4' stattfindet. Nennen wir die Wellen-

[1]) Ein der Rechnungsweise nach ähnliches Problem untersuchten Kronig und Fujioka, ZS. f. Phys. **63**, 168, 1930.

funktionen von W_2' und W_4' bzw. ψ_2' und ψ_4', so sind die Wellenfunktionen der gestörten Niveaus W_2'' und W_4'' nach der Störungsrechnung gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned}\psi_2'' &= S_{22}\,\psi_2' + S_{24}\,\psi_4',\\ \psi_4'' &= S_{42}\,\psi_2' + S_{44}\,\psi_4',\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wobei:

$$S_{22} = \quad S_{44} = \sqrt{\frac{1}{2}\left[1+\sqrt{1-\left(\frac{H_{24}'}{\Delta_{24}''}\right)^2}\right]},$$

$$S_{24} = -S_{42} = \sqrt{\frac{1}{2}\left[1-\sqrt{1-\left(\frac{H_{24}'}{\Delta_{24}''}\right)^2}\right]}.$$

Es bestehe nun für die Niveaus W_2' die Möglichkeit, mit einer Reihe von Rotationsschwingungsniveaus W' eines anderen Elektronenzustandes zu kombinieren, während die Übergänge $W_4' \longleftrightarrow W'$ eine verschwindende Wahrscheinlichkeit haben. (Dies entspricht den tatsächlichen Verhältnissen, da, falls Banden von den beiden verschiedenen Elektronenzuständen W_2' und W_4' zum selben Endzustand führen, sie doch im allgemeinen nur in ganz verschiedenen Spektralbereichen eine wahrnehmbare Intensität haben.) Bezeichnen wir die Intensität eines bestimmten Übergangs $W_2' \longleftrightarrow W'$ mit I_2', so wird die Intensität der Übergänge aus den gestörten Niveaus W_2'' und W_4'' nach W' gegeben durch:

$$I_2'' = S_{22}^2\, I_2',$$
$$I_4'' = S_{42}^2\, I_2'.$$

Man sieht also: Durch die Störung wird die Intensität der ursprünglich anwesenden Bandenlinien vermindert. Gleichzeitig treten neue Linien auf, die von den Niveaus W_4'' ausgehen, und denen der Intensitätsverlust der vor der Störung anwesenden Übergänge zugute gekommen ist, da:

$$I_2'' + I_4'' = I_2'.$$

Ganz analoge Betrachtungen gelten an den übrigen Stellen, wo Störungen auftreten.

§ 6. Vergleich mit der Erfahrung. Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, liegen im experimentellen Material mehrere Beispiele gegenseitiger Störungen von $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Termen vor. Im vorhergehenden haben wir bei der Entwicklung der Theorie dieser Störungen in Dublettbanden unsere Annahmen derart gewählt, daß wir die Resultate nun leicht mit den von Jenkins und Rosenthal (l. c.) gegebenen experimentellen Daten bezüglich einer Störung im Bandenspektrum von CN vergleichen können.

Bekanntlich hat man es beim CN mit zwei $^2\Sigma$-Elektronentermen $a\,^2\Sigma$ und $b\,^2\Sigma$ sowie einem verkehrten $^2\Pi$-Term zu tun. Die violetten Banden

und die sogenannten Schwanzbanden gehören zu Übergängen zwischen den $^2\Sigma$-Zuständen, während die roten Cyanbanden den Übergängen vom $^2\Pi$-Zustand zum tieferen $^2\Sigma$-Zustand $a\,^2\Sigma$ zugeschrieben werden müssen. In Fig. 4 sind diese Verhältnisse dargestellt. Die Rotationsschwingungsniveaus mit $v = 11$ vom $a\,^2\Sigma$-Zustand und mit $v = 4$ vom $^2\Pi$-Zustand fallen nach Rosenthal und Jenkins fast zusammen, und in der Tat sind hier mehrere Störungen beobachtet. Die numerischen Werte für die Konstanten C, D und E in unseren Formeln (1), (2) und (3) werden nach ihnen gegeben durch:

$$C = 21023\ \text{cm}^{-1},$$
$$D = 21072\ \text{cm}^{-1},$$
$$E = 21128\ \text{cm}^{-1},$$

während nach Jenkins (l. c.) in Gleichung (1) die Konstante B_Σ der zum Schwingungsniveau $v = 11$ des Elektronenzustandes $a\,^2\Sigma$ gehörigen Rotationsniveaus den Wert

$$B_\Sigma = 1{,}6953\ \text{cm}^{-1}$$

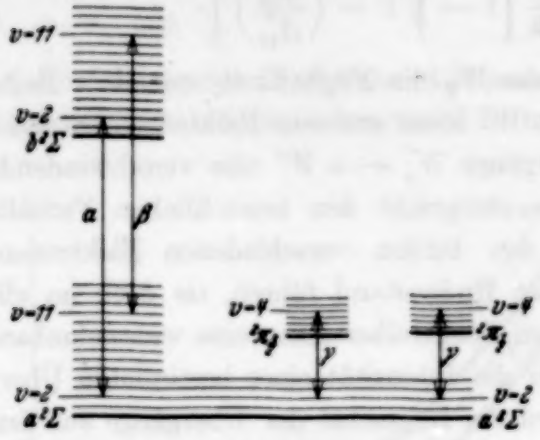


Fig. 4. Das Termschema von CN.
α = violette Banden, β = Schwanzbanden und γ = rote Banden.

hat. Da die roten Cyanbanden leider immer noch nicht genügend analysiert sind[1]), ist in unseren Gleichungen (2) und (3) der Wert der Konstante B_Π der zum Schwingungszustand $v = 4$ des $^2\Pi$-Terms gehörigen Rotationsniveaus bis jetzt nicht sehr sicher bekannt. Trotzdem ist es möglich, mehrere der hier gezogenen Schlüsse zu prüfen.

Unsere Fig. 5 ist mit gewissen Abänderungen der Fig. 1 von Rosenthal und Jenkins (l. c. S. 382) nachgebildet. Wir haben anstatt K die Rotationsquantenzahl J als Abszisse gewählt, da die größten Störungen in den sich gegenseitig störenden Termen bei einem und demselben J-Werte liegen sollen. Die Differenzen zwischen den wirklichen Termen und den Werten, wie sie aus den üblichen Termformeln folgen, sind als Ordinaten aufgetragen. Die gestrichelten Kurven stellen die Abweichungen der

[1]) *Nachträge zur Korrektur* (August 1931): Inzwischen haben Jenkins, Roots und Mulliken (Phys. Rev., Letter to the Editor, im Erscheinen) die roten Cyanbanden weiter analysiert; ihre Ergebnisse sind in vollkommener Übereinstimmung mit unseren Vorhersagen. Dr. Jenkins möchte ich danken für die Übermittlung des Manuskriptes der erwähnten Zuschrift.

$^2\Sigma$-Niveaus dar, während die ausgezogene Kurve sich auf die von Rosenthal und Jenkins gemessenen $^2\Pi_{3/2}$-Niveaus bezieht.

Die drei Störungen in den $^2\Sigma$-Niveaus sind die ersten drei in Fig. 3, während die vierte Störung für einen größeren, bisher nicht an diesen Banden beobachteten Wert von J_{15} stattfindet, welchen wir im folgenden ungefähr vorhersagen werden. Die Störung $W_2' = W_6'$ liegt bei $J_{26} = 27^1/_2$. Mit Hilfe unserer Formeln (1), (3) und (6) berechnen wir nun aus diesem Werte J_{26} den Wert B_Π des $^2\Pi$-Zustandes und finden $B_\Pi = 1{,}589\,\mathrm{cm}^{-1}$*. Bestimmen wir mit Hilfe dieses B_Π die Lage der übrigen Störungen, so erhalten wir im Einklang mit der Erfahrung für J_{24} ungefähr 13, und $J_{13} = 25^1/_2$, während die nicht gemessene Störung $W_1' = W_5'$ in der Nähe

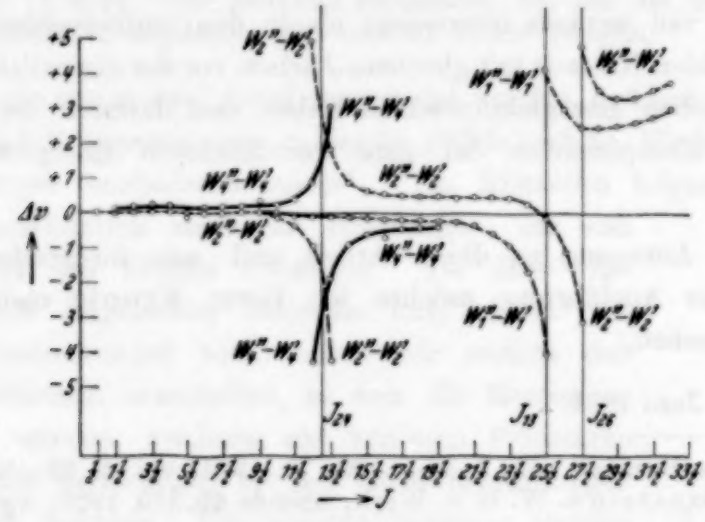


Fig. 5.
Die Störungen der Rotationsniveaus in den Zuständen $a\,^2\Sigma$, $v = 11$ und $^2\Pi_{3/2}$, $v = 4$ von CN (nach Rosenthal und Jenkins).

von $J_{15} = 47$ liegen sollte, wenn die Gleichungen (1) und (3) bis zu solchen hohen Werten von J noch gültig sind.

Auch die Resultate von § 5 können wir mit einigen, leider nur qualitativen experimentellen Daten vergleichen. Der von Jenkins (l. c. S. 555) gegebene Verlauf der Intensitäten in dem eben besprochenen Beispiel von CN ist ganz in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Es zeigt sich nämlich, daß für die J-Werte, für welche die Störung groß ist, „überschüssige" Linien auftreten (siehe auch Fig. 5). Diese kommen nach unserer

* In hinreichender Übereinstimmung mit dieser Vorhersage führten die Messungen von Jenkins, Roots und Mulliken zu:
$B_\Pi = 1{,}586\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Theorie eben dadurch zustande, daß in der Nähe der Störung der $^2\Pi$-Zustand auch mit dem $b\,^2\Sigma$-Zustand kombinieren kann, da seine Wellenfunktion nach Gleichung (8) mit der von $a\,^2\Sigma$ „vermischt" wird. Auch die Intensitätsverminderung der „regelrechten" auf Kosten der „überschüssigen" Linien ist bei Jenkins deutlich zu sehen. Bei den von Jenkins und de Laszlo (l. c.) beobachteten Störungen im Bandenspektrum von SiN sind auch ganz ähnliche Phänomene nachzuweisen (vgl. vor allem l. c. S. 110 und 111). Die von Fassbender[1]) und von Ornstein und v. Wijk[2]) in den negativen Stickstoffbanden beobachteten Störungen sind auch an Hand der vorhergehenden Betrachtungen eingehender zu diskutieren.

Wie schon gesagt, läßt sich die gegenseitige Störung in anderen Fällen ebenfalls nach unserer Methode behandeln. Doch sind die dabei auftretenden Verhältnisse viel weniger interessant als in dem untersuchten Falle, wo für $^2\Sigma$ die beiden Niveaus mit gleichem J schon vor der eigentlichen Störung einen erheblichen Energieunterschied haben und dadurch die Störungen der beiden Komponenten bei ganz verschiedenen Energiewerten auftreten.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse während ihrer Ausführung möchte ich Herrn Kronig meinen besten Dank aussprechen.

Utrecht, Juni 1931.

---

[1]) M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924; vgl. S. 82—83.
[2]) L. S. Ornstein u. W. R. v. Wijk, ebenda **49**, 315, 1928; vgl. S. 322.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Technischen Institut in Leningrad.)

Elektrische Entladungen in Steinsalz.

Von **Lydia Inge** und **Alexander Walther** in Leningrad.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1931.)

Die Richtungen, in denen sich die elektrischen Entladungen in Steinsalz bei Stoßspannungen verbreiten, werden untersucht. Im Falle der positiven Entladung sind das zwischen 20 und 150° C die Richtung der Würfeldiagonale [1, 1, 1], oberhalb 150° C die der Flächendiagonale [1, 1, 0], im Falle der negativen Entladung zwischen 20 und 100° unbestimmt, oberhalb 100° die der Würfelkante [1, 0, 0]. Die kritische Feldstärke, bei der der Wert der Entladungen beginnt, ergibt sich zu $2 \cdot 10^6$ Volt/cm.

Es ist von uns in zwei Aufsätzen gezeigt worden, daß sich in den festen Isolatoren bei Stoßspannungen, in einigen Fällen auch bei Wechselspannung, Teilentladungen beobachten lassen[1]). In Kristallen folgen diese Entladungen bestimmten einfachen Richtungen, die von der Struktur des Stoffes abhängen. Da diese Erscheinung ein allgemeines Interesse hat, setzten wir unsere Untersuchungen fort, indem wir erstens den Temperaturbereich erweiterten, in dem die Messungen ausgeführt wurden, zweitens die kritische Feldstärke zu bestimmen versuchten, bei der die Teilentladungen anfangen zu wachsen. Die meisten Versuche wurden wie früher an Steinsalz ausgeführt.

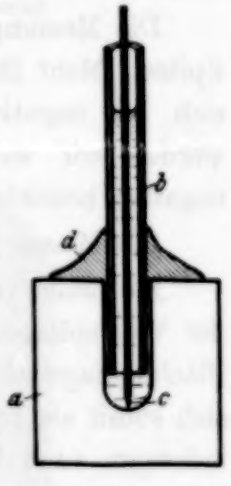


Fig. 1.

§ 1. Teilentladungen bei verschiedenen Temperaturen. Die Methodik der Messungen war eine ähnliche wie bei unseren früheren Arbeiten. Bei niedrigeren Temperaturen bis etwa 150° wurde der Steinsalzkristall zwischen einer ebenen Elektrode und einer Spitze eingeklemmt und der Durchschlag unter Transformatoröl ausgeführt. Bei höheren Temperaturen, die über dem Flammpunkt des Öles liegen, wurde die Methodik folgendermaßen abgeändert. Für die Messungen wurde ein Steinsalzblock von 20 bis 25 mm Höhe und etwa 20×20 mm² Seitenfläche benutzt (Fig. 1a). In den Kristall wurde ein Loch hineingebohrt, in das eine Glasröhre *b* mit einer Kittmasse *d* eingekittet wurde. In das Rohr war eine Stahlnadel *c* eingeführt, so daß

[1]) L. Inge u. A. Walther, Arch. f. Elektrot. **24**, 259, 1930; ZS. f. Phys. **64**, 830, 1930.

die Spitze auf dem Steinsalz zu stehen kam. Das Rohr selbst wurde im Innern mit schwerem Schmieröl gefüllt und oben verpfropft. Das letzte Verfahren war unbedingt nötig, da sich sonst an der Spitze nicht die hohen Feldstärken ausbilden konnten, die für den Durchschlag nötig waren. Blieb z. B. das Rohr inwendig mit Luft gefüllt, so bildeten sich an der Spitze so heftige Entladungen aus, daß das ganze Loch als einheitliche Elektrode wirkte, wobei die Feldstärke, die nun an der Spitze herrschte, bedeutend kleiner war als im Falle, wo die Nadel im Öl stak. Bei einer solchen Anordnung ließen sich Temperaturen bis 450° erreichen.

Im Falle von Stoßbeanspruchung machten wir von derselben Anordnung Gebrauch, die von uns früher beschrieben worden ist[1]). Der Prüfling wurde am Ende der Wellenleitung eingeschaltet. Die meisten Versuche wurden bei einem einmaligen Stoß (Ende der Leitung durch einen dem Wellenwiderstand gleichen Ohmschen Widerstand überbrückt) von etwa 10^{-7} sec ausgeführt, einige weitere Versuche, bei denen höhere Spannungen nötig waren, bei reflektierten Stößen (Ende der Wellenleitung frei).

Die Messungen geschahen sowohl bei positiver als auch bei negativer Spitze. Mehr Beachtung als früher wurde den Richtungen geschenkt, die sich bei negativer Spitze ergaben. Die entsprechenden Entladungen werden wir weiter als *positive* (Spitze positiv) und *negative* (Spitze negativ) bezeichnen.

Die Messungen führten zu folgenden Resultaten:

Bei Zimmertemperatur folgt die positive Entladung meist der Richtung der Würfeldiagonale [1, 1, 1], in einigen wenigen Fällen der Richtung der Flächendiagonale [1, 1, 0] (Fig. 2)[2]). Unsere früheren Versuche erweisen sich somit als vollkommen bestätigt. Derselben Richtung folgen die Entladungen auch bei 100° (Fig. 3). Zwischen 100 und 150° ändert sich das Bild, wobei hier gleich oft beide oben erwähnte Richtungen [1, 1, 1] und [1, 1, 0] vorkommen. Von 150° an bis 450° folgen die Entladungen ausschließlich den Richtungen der Flächendiagonale [1, 1, 0] (vgl. Fig. 4, 5 und 6)[3]). Bei einer senkrecht zu [1, 1, 1] ausgeschliffenen Platte bildeten sich im Temperaturbereich 20 bis 180° vier Entladungsbahnen aus, von

---

[1]) L. Inge u. A. Walther, l. c.

[2]) Daß es sich tatsächlich um die Richtung [1, 1, 1], nicht [1, 1, 0] handelt, folgt z. B. daraus, daß von den vier Entladungsbahnen auf den Fig. 2 und 3 nur zwei zu sehen sind, da sich diese Richtungen paarweise decken.

[3]) Die senkrecht nach unten gehenden Bahnen entsprechen Flächendiagonalen, die zum Beobachter hin gerichtet sind.

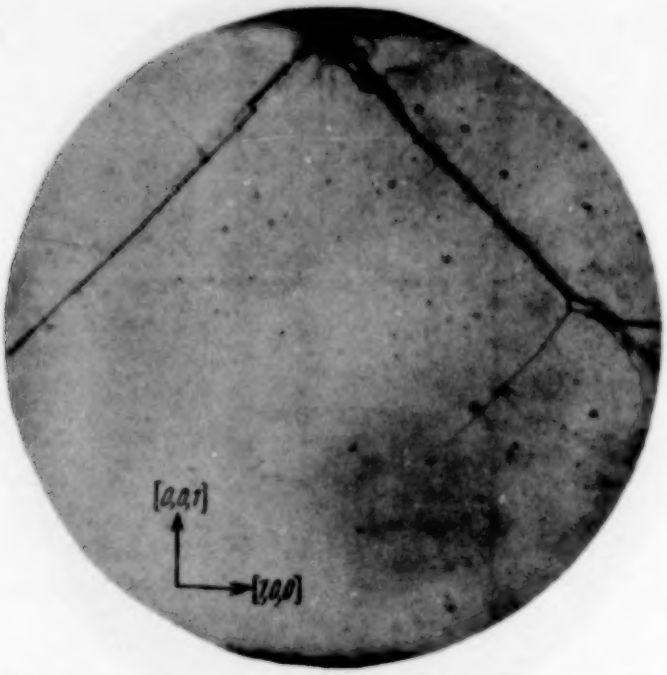


Fig. 2. Positive Entladung. Stoßspannung. Zimmertemperatur. Schichtdicke 18 mm. Spannung 50 kV. 35fache Vergrößerung.

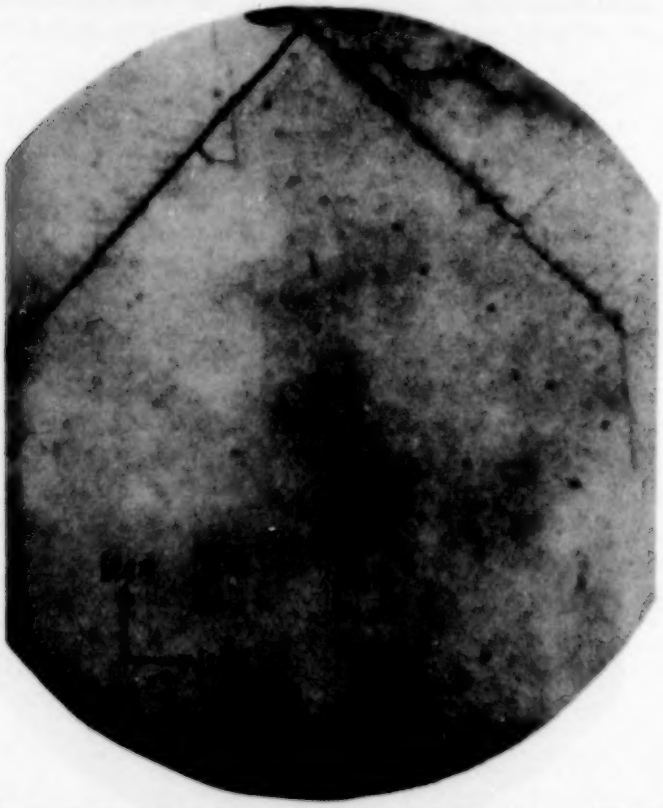


Fig. 3. Positive Entladung. Stoßspannung. Temperatur 100° C. Schichtdicke 12,5 mm. Spannung 58 kV. 35fache Vergrößerung.

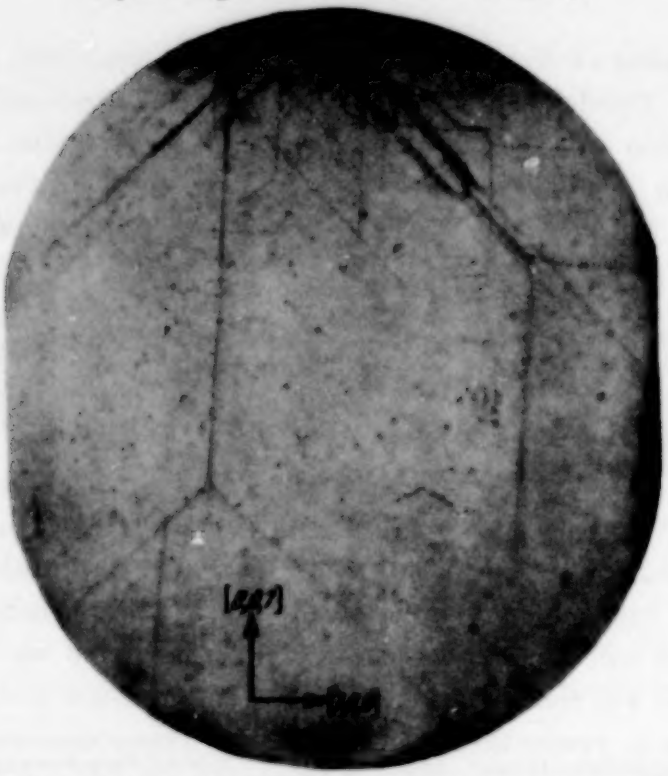


Fig. 4. Positive Entladung. Stoßspannung. Temperatur 190° C. Schichtdicke 12 mm. Spannung 37 kV. 35 fache Vergrößerung.

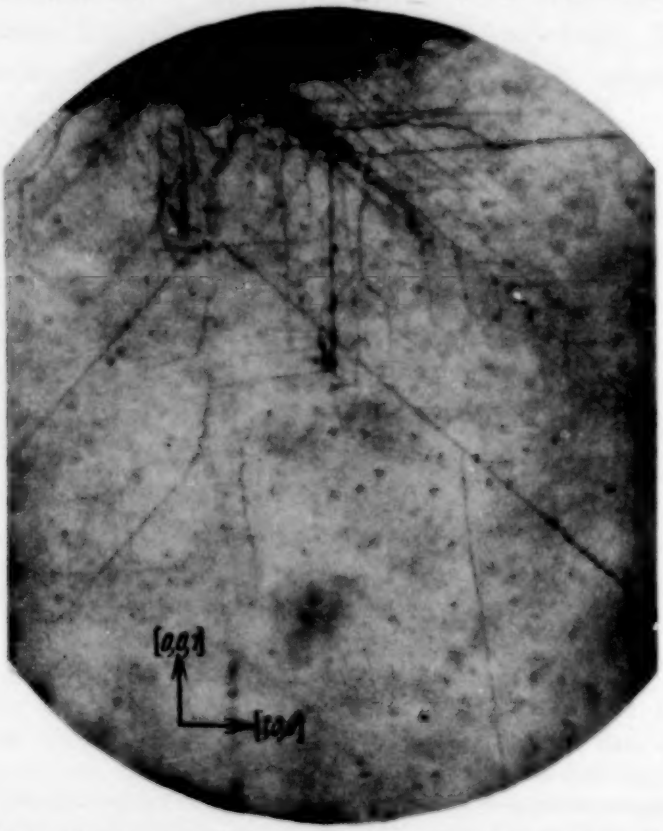


Fig. 5. Positive Entladung. Stoßspannung. Temperatur 350° C. Schichtdicke 12 mm. Spannung 35 kV. 35 fache Vergrößerung.

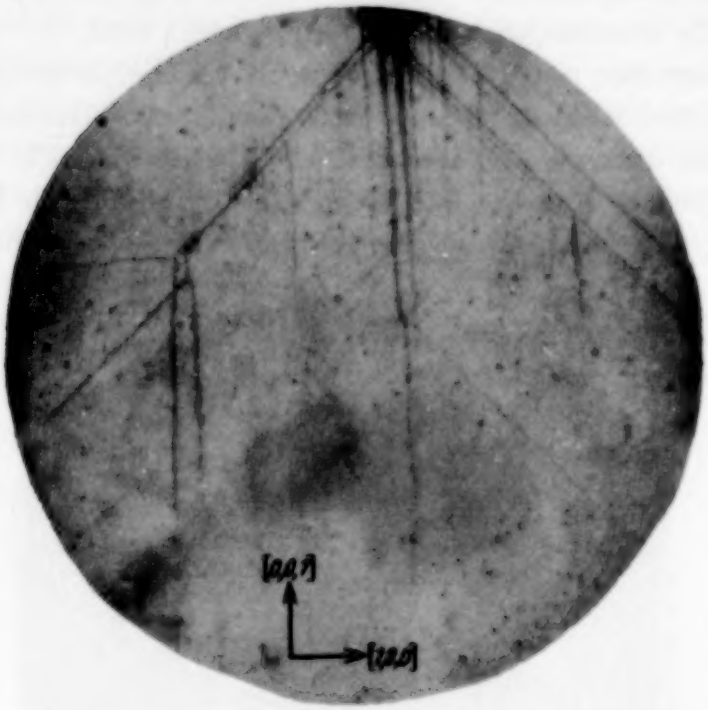


Fig. 6. Positive Entladung. Stoßspannung. Temperatur 450° C. Schichtdicke 13 mm. Spannung 35 kV. 35 fache Vergrößerung.

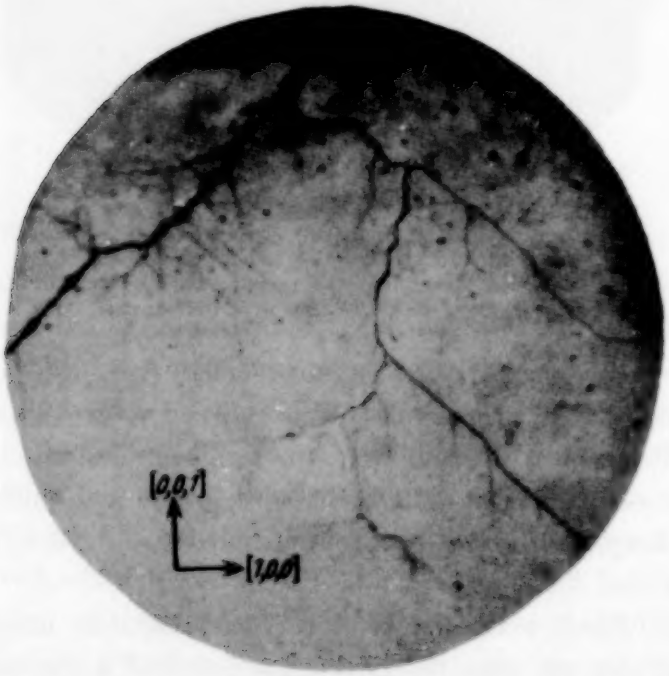


Fig. 7. Negative Entladung. Stoßspannung. Zimmertemperatur. Schichtdicke 16 mm. Spannung 35 kV. 35 fache Vergrößerung.

denen eine senkrecht nach unten geht (Richtung der Würfeldiagonale [1, 1, 1]), die drei übrigen längs [1, 1, 0] gerichtet sind.

Die Bahn der negativen Entladung ist bei Zimmertemperatur stark gebrochen, ihre Richtung ziemlich unbestimmt. Am häufigsten kommen Strecken vor, die längs [1, 1, 1] und [1, 1, 0] gerichtet sind (Fig. 7). Dasselbe gilt auch für 100° (Fig. 8). Von 150 bis 160° an werden die Entladungen geordneter, indem sie dann ziemlich genau der Richtung der Kante [1, 0, 0]

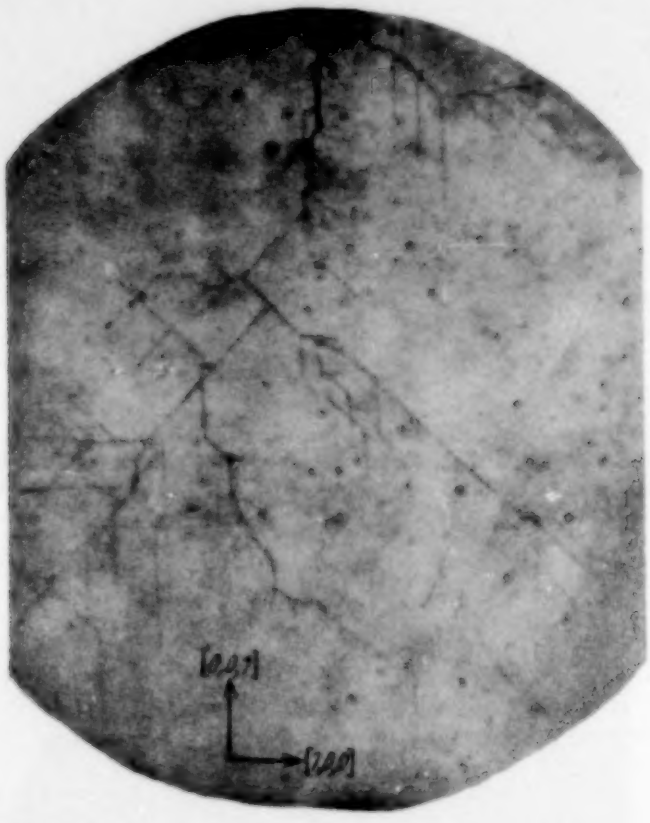


Fig. 8.
Negative Entladung. Stoßspannung. Temperatur 100° C. Schichtdicke 12 mm. Spannung 58 kV. 35fache Vergrößerung.

folgen, aber dennoch stark gekrümmt bleiben (vgl. Fig. 9, 10 und 11). Diese Richtungen bleiben bis zu der höchsten von uns erreichten Temperatur, nämlich 450°, bestehen. In dem Falle, wo der Steinsalzkristall bei etwa 500° während mehreren Stunden getempert wird, lassen sich auch bei Zimmertemperatur längere Strecken beobachten, die längs [1, 0, 0] gerichtet sind (vgl. Fig. 12 und 7).

Falls die Platte senkrecht zu der Würfeldiagonale ausgeschliffen ist, so verbreitet sich die negative Entladung bei 200° nicht mehr senkrecht nach unten, sondern in schrägen Richtungen, wobei die Entladungsbahnen

so stark verzweigt und gebrochen sind, daß es aber kaum gelingt, sie einfach kristallographisch zu deuten. Dieser Versuch zeigt dennoch klar, daß die negative Entladung nicht einfach dem kürzesten Wege zwischen den Elektroden folgt, wie man es annehmen könnte, sondern, daß ihre Richtungen in einem gewissen Zusammenhang mit der Struktur des Stoffes stehen.

Die Temperatur übt nicht nur auf die Richtungen, sondern auch auf die Länge der Entladungsbahnen einen bestimmten Einfluß aus, und zwar

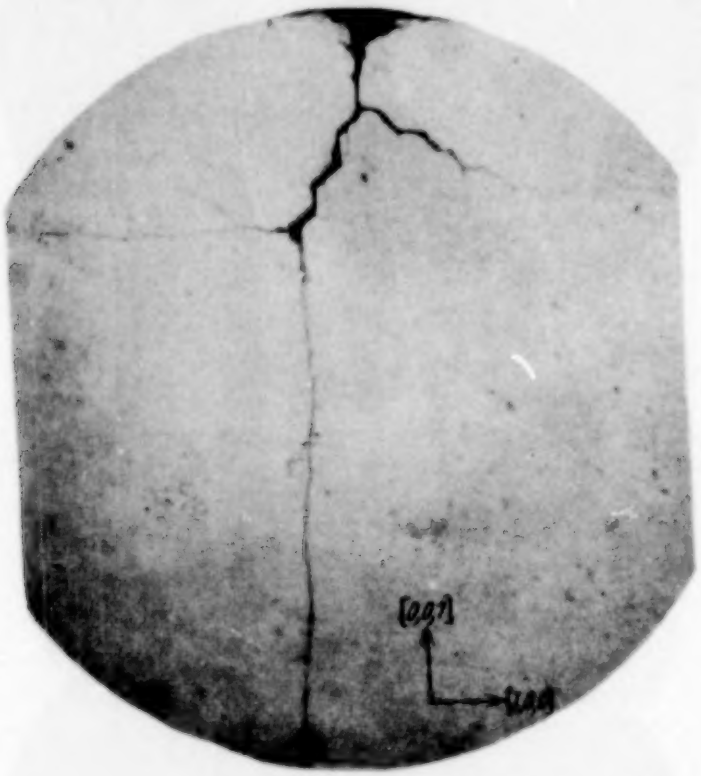


Fig. 9.
Negative Entladung. Stoßspannung. Temperatur 190° C. Schichtdicke 12 mm. Spannung 37 kV. 35fache Vergrößerung.

ist dieser Einfluß bei der positiven und der negativen Entladung ungefähr der gleiche. Geht man von Zimmertemperatur zu 150 bis 200° über, so bedarf es etwa der halben Spannung, um die gleiche Länge der Entladungen zu erreichen. Oberhalb 200° scheint die Länge der Entladungsbahn bei gegebener Spannung von der Temperatur nicht abzuhängen.

Vergleicht man die positiven und negativen Entladungen, so sieht man, daß sie sich nicht nur der Richtung nach, sondern auch nach ihrer Struktur deutlich unterscheiden. Für die positive Entladung sind die langen geradlinigen Strecken charakteristisch, die den oben erwähnten Richtungen genau folgen. Die Bahn der negativen Entladung ist dagegen

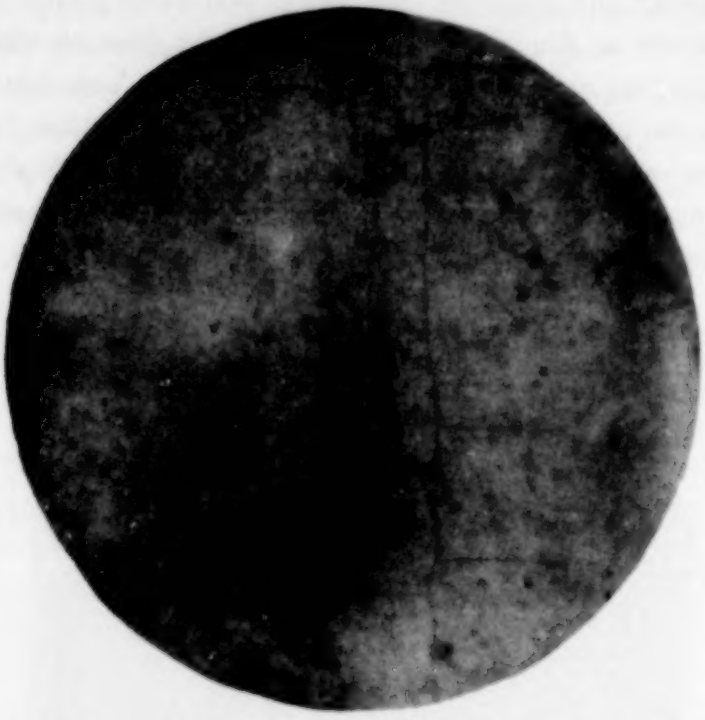


Fig. 10. Negative Entladung. Stoßspannung. Temperatur 270° C. Schichtdicke 10 mm. Spannung 32 kV. 35 fache Vergrößerung.

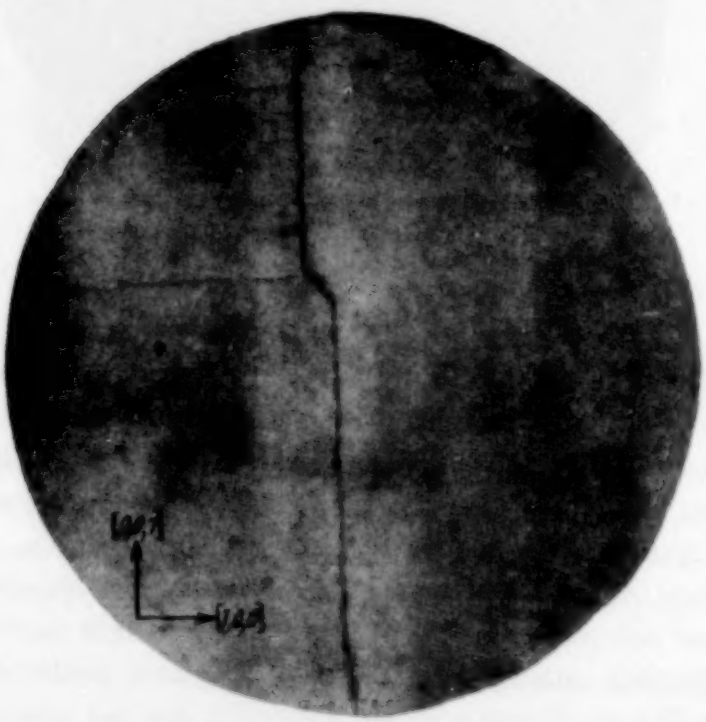


Fig. 11. Negative Entladung. Stoßspannung. Temperatur 350° C. Schichtdicke 12 mm. Spannung 37 kV. 35 fache Vergrößerung.

immer gekrümmt und folgt nur im allgemeinen den angegebenen kristallographischen Richtungen.

Wird das Steinsalz vor den Versuchen röntgenisiert, bis es eine dunkelbraune Färbung angenommen hat, und darauf Stoßspannungen unterworfen, so ist die positive Entladung bei Beleuchtung bedeutend länger als ohne Beleuchtung. Die negative Entladung wird dagegen durch Beleuchtung nicht geändert.

Es ist von uns schon früher gezeigt worden, daß im Falle von Wechselspannung die Entladungen bei Zimmertemperatur der Richtung der Flächen-

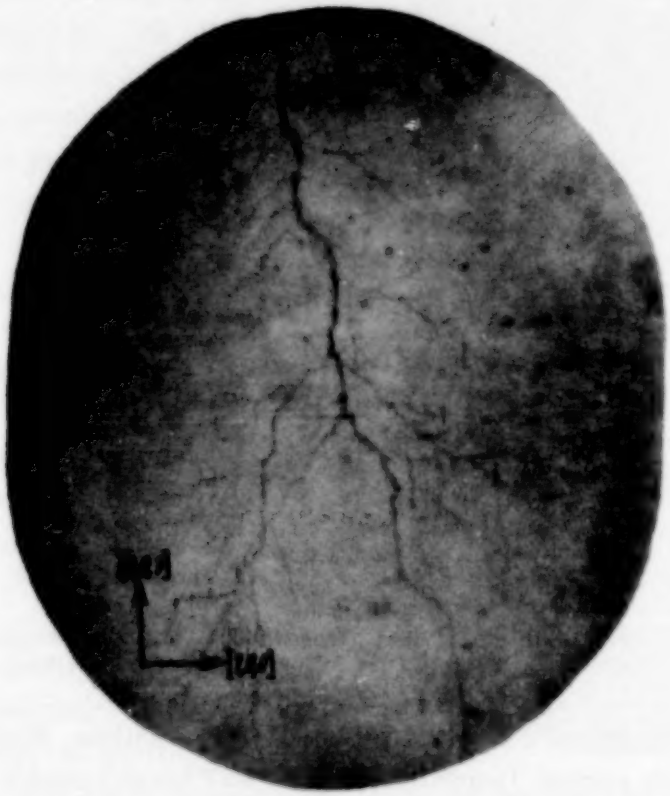


Fig. 12.
Negative Entladung. Stoßspannung. Prüfling bei 450° C getempert. Zimmertemperatur. Schichtdicke 10 mm. Spannung 40 kV. 35fache Vergrößerung.

diagonale [1, 1, 0] folgen. Bei Temperaturen, die 200 bis 250° übersteigen, lassen sich keine Versuche mit gewöhnlicher Wechselspannung (50 Hertz) ausführen, da man einen Wärmedurchschlag bekommt. Bei gedämpften Hochfrequenzströmen konnte man dagegen bis 450° unbehindert vorschreiten. Die Entladungen erwiesen sich oberhalb 250° als streng längs [1, 1, 0] orientiert, ebenso wie die den Stoßspannungen entsprechende positive Entladung bei derselben Temperatur.

Der Umstand, daß sich bei Zimmertemperatur die Richtungen der Entladungen bei Wechselspannung und Stoßspannungen unterscheiden, kann leicht dadurch erklärt werden, daß der Kristall bei Wechselspannung um den Entladungskanal herum bedeutend erwärmt ist. Die Entladungen müssen deshalb den Richtungen folgen, die sie bei höheren Temperaturen haben (oberhalb 150°), während bei Stoßspannungen eine solche Erwärmung und Richtungsänderung nicht stattfinden kann.

Falls eine Steinsalzplatte bei hoher Temperatur einer Gleichspannung dauernd unterworfen wird, so scheidet sich, wie bekannt, das Natrium in

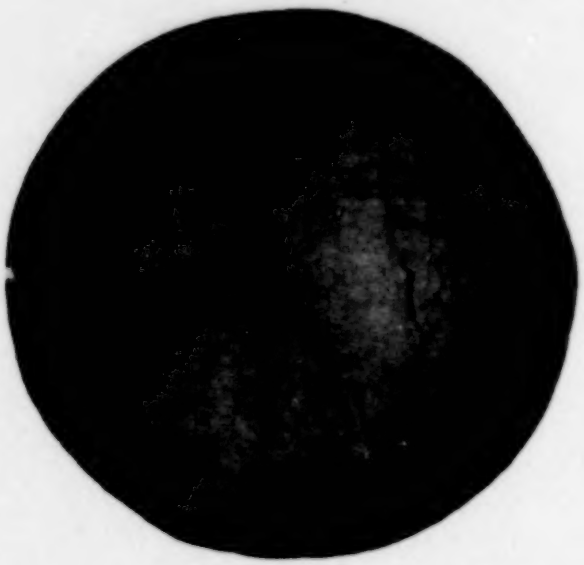


Fig. 13.
Natriumdendrit bei Gleichspannung. Temperatur 350° C. Schichtdicke 10 mm. Spannung 9 kV. Exposition 30 Min. 20fache Vergrößerung.

Form von Dendriten aus. Sihjelnikoff und Anton Walther haben den Wuchs von solchen Dendriten bis etwa 350° herab verfolgt und gezeigt, daß sie bestimmt kristallographisch orientiert sind, nämlich längs den Kanten des Würfels [1, 0, 0][1]). Als Elektroden dienten dabei eine Spitze und eine Platte, wobei die Spitze negativ geladen war. Wir wiederholten diese Versuche, wobei sich zeigte, daß unter gewissen Bedingungen der Wuchs von Dendriten gut zu beobachten ist. Zwei Mikrophotographien von solchen Dendriten sind in den Fig. 13 und 14 angeführt.

[1]) Diese Arbeit von Sihjelnikoff und Anton Walther ist im März dieses Jahres bei einer Tagung in Charkow vorgetragen worden. In dem Vortrag behaupten sie, daß es ihnen gelungen ist, den Wuchs von Dendriten bis zu Zimmertemperaturen herab zu verfolgen. Diese Tatsache halten wir aber als noch nicht festgestellt, da sie entschieden unserer Erfahrung widerspricht.

Die Hauptbedingung war dabei ein scharf inhomogenes anfängliches elektrisches Feld. Die Nadel mußte in den Kristall eingedrückt werden, sonst wurde durch die an der Spitze auftretenden Oberflächenentladungen das Feld dermaßen geschwächt, daß sich keine Dendriten auszubilden vermochten. Da der Wuchs von Dendriten erst bei ziemlich hohen Spannungen anfing, so bildete sich gewöhnlich in dem Falle, wo das Feld ungenügend inhomogen war, ein Wärmedurchschlag aus, eine Erscheinung, die mit dem Wuchs von Dendriten nichts gemein hat und auf ihn hemmend einwirkt. Es läßt sich leicht analytisch zeigen, daß die Durchschlagsspannung nach der Wärmetheorie bei gegebener Schichtdicke im homogenen Felde niedriger liegt als im inhomogenen, wogegen für den Wuchs von Dendriten eine anfängliche starke Stromkonzentration nötig ist, die durch ein inhomogenes Feld begünstigt wird.

Fig. 14. Natriumdendrit bei Gleichspannung. Temperatur 450° C. Schichtdicke 10 mm. Spannung 5 kV. Exposition 12 Min. 20fache Vergrößerung.

Wie erwähnt, erfordert der Wuchs der Dendriten eine hohe Spannung und eine lange Zeit, bei einer Temperatur von 350°, einer Schichtdicke von 10 mm und 9 kV etwa 30 Minuten. Bei Temperaturanstieg fällt diese kritische Spannung ziemlich steil ab und beträgt z. B. bei derselben Schichtdicke und einer Temperatur von 450° bloß 5 kV nach 12 Minuten Exposition. Weder bei positiver Spitze noch bei Wechselspannung ließ sich eine Spur von Dendriten entdecken, was auch von vornherein zu erwarten war.

Die Tatsache, daß sich die negative Entladung bei Stoßspannung längs denselben Richtungen verbreitet, wie die Dendrite, scheint uns von bedeutendem Interesse zu sein. Wir werden hierauf noch bei der Besprechung der Versuchsergebnisse zurückkommen.

Wir sehen, daß es unmöglich ist, einem Kristall bestimmte konstante Richtungen zuzuschreiben, in denen sich die Entladungen verbreiten.

Diese Richtungen können sowohl von der Spannungsart als auch von der Temperatur abhängen.

Die Versuchsergebnisse sind noch einmal in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Richtung der Entladungsbahnen in Steinsalz bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur °C	Stoßspannungen		Wechselspannung	Gleichspannung
	Spitze positiv	Spitze negativ		
— 180 bis 100	[1, 1, 1] [1, 1, 0]	unbestimmt	[1, 1, 0]	—
100 „ 150	[1, 1, 1] [1, 1, 0]	unbestimmt	[1, 1, 0]	—
150 „ 450	[1, 1, 0]	[1, 0, 0]	[1, 1, 0]	Oberhalb 350° C Dendrite [1, 0, 0]

In dem Falle, wo zwei Richtungen gegeben sind, kommt die unterstrichene öfter vor als die nicht unterstrichene.

§ 2. Die Bestimmung der kritischen Feldstärke. Die oben besprochenen Versuche haben den wichtigen Nachteil, daß sie in einem vollkommen unbestimmten elektrischen Feld ausgeführt wurden. Noch mehr, die Versuche konnten auch dadurch gefälscht sein, daß das Einbettungsmedium, das die Nadel umgab, bei der ganzen Erscheinung eine bestimmte Rolle spielte. Um reine Bedingungen zu schaffen, war es deshalb nötig, sowohl das elektrische Feld so zu gestalten, daß es berechnet werden konnte, als auch das Einbettungsmedium zu entfernen. Dies wurde folgendermaßen erreicht: in den Steinsalzkristall wurde eine Vertiefung von etwa 1 mm Durchmesser und 10 bis 15 mm Tiefe hineingebohrt (vgl. Fig. 15). Dies Loch wurde von innen sorgfältig mit Salzlösung poliert, bis das untere Ende (Fig. 15) die Form einer Halbkugel angenommen hatte. Um ein gutes Anliegen der oberen Elektrode zu bekommen, andererseits Spaltenbildung zu vermeiden, wurde das Loch innen mit ungesättigter Salzlösung ausgefüllt. Bei höheren Temperaturen war selbstverständlich die Salzlösung nicht zu gebrauchen, es zeigte sich aber, daß man günstige Resultate auch dann bekam, wenn man das Loch innen einfach mit Staniol ausstopfte. Bei den hohen Spannungen um die es sich hier handelte, wurde die Luft im Loch intensiv ionisiert und diente als gut anliegende Elektrode. Als untere Elektrode brauchten wir eine Kupferplatte.

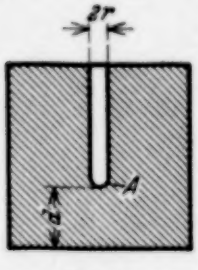


Fig. 15.

Das elektrische Feld der ganzen Anordnung ist demjenigen einer Kugel gegen eine Ebene sehr nahe, falls man den Durchmesser der Bohrung

und der Kugel gleichsetzt. Genaue Rechnungen haben gezeigt, daß der Fehler, den man dabei begeht, bei den bei uns vorhandenen Abmessungen 10% nicht übersteigt.

Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle 2 angeführt, wobei in der ersten Spalte das Zeichen der oberen Elektrode gegeben ist.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der kritischen Feldstärke von der Temperatur und der Polarität bei Stoßspannungen.

Polarität	Temperatur °C	Schichtdicke mm	Durchmesser der oberen Elektrode mm	Kritische Spannung kV	Kritische Feldstärke kW/cm
+	20	10	0,5	84	1,76
		11	0,5	95	1,99
		12	0,5	85	1,77
		13	0,5	84	1,74
		13	0,5	88*	1,87
		13	0,5	88	1,87
					Mittel 1,83
+	250	12	0,5	88	1,83
+	250	8	0,5	80	1,64
+	350	11	0,5	90*	1,89
−	20	8	0,5	85*	1,86
		9	0,5	85*	1,78
		10	0,5	84	1,85
		10	0,5	90*	1,89
		11	0,5	88*	1,84
		12,5	0,5	90*	1,87
		13	0,5	85	1,77
		13,5	0,5	90*	1,87
					Mittel 1,84
−	250	8	0,5	80	1,70
−	300	9	0,5	90	1,90
−	300	9	0,5	80*	1,69
−	350	11	0,5	85	1,78

Bei den durch Sterne bezeichneten Versuchen konnte ein Teildurchschlag beobachtet werden, in den übrigen Fällen erfolgte der Durchschlag ohne Vorentladungen. Die Ursache, weshalb nicht in allen Fällen ein Teildurchschlag beobachtet werden konnte, ist klar, wenn man beachtet, daß es sich bei diesen Versuchen um bedeutend höhere Spannungen handelte, als in den früheren mit der Nadel. Dort überstiegen die Spannungen nicht 30 bis 40 kV, hier aber steigen die Spannungen bis 85 bis 90 kV an. Es verbreitet sich folglich die Entladung bei den der Tabelle 2 entsprechenden

Versuchen in einem bedeutend größeren äußeren elektrischen Felde, infolgedessen wird die Geschwindigkeit der Verbreitung so weit gesteigert, daß der Durchschlag Zeit hat, sich auszubilden, während bei den Versuchen mit der Spitzenelektrode diese Möglichkeit nicht bestand.

Die Richtungen, in denen sich die Entladungen verbreiten, bleiben dieselben, wie bei der Nadelelektrode, wie es die beiden Mikrophotographien Fig. 16 und 17 zeigen.

Was die absoluten Werte der kritischen Spannungen und Feldstärken betrifft, so sind sie wahrscheinlich etwas zu niedrig gemessen. Genaue

Fig. 16.
Polierte innere Elektrode. Positive Entladung. Zimmertemperatur. Schichtdicke 12 mm. Spannung 85 kV. 35fache Vergrößerung.

Versuche, die von B. Kurtschatow[1]) ausgeführt worden sind, haben gezeigt, daß es nicht genügt, die Oberfläche des Kristalls sorgfältig zu polieren, um der Spaltenbildung vorzubeugen. Um vollkommen zuverlässige Zahlen zu erhalten, muß während der Messungen die Oberfläche des Kristalls ununterbrochen aufgelöst werden. Unter diesen Bedingungen erhielt Kurtschatow als Durchschlagsfeldstärke des Steinsalzes im homogenen elektrischen Felde $2{,}0 \cdot 10^6$ Volt/cm. Unsere Werte scheinen ungefähr um 10% zu niedrig gemessen zu sein.

[1]) B. Kurtschatow, Westnik Elektrotechniki 1930.

Wir sehen, daß eine Feldstärke von $2 \cdot 10^6$ Volt/cm nötig ist, um den Teildurchschlag oder den Durchschlag je nach den Bedingungen einzuleiten. Diese Feldstärke scheint weder von der Polarität, noch von der Temperatur abzuhängen. Die größere Länge der Entladungsbahnen bei positiver Spitze, sowie bei höheren Temperaturen kann folglich nur dadurch erklärt werden, daß sich die Entladung in diesen Fällen schneller verbreitet, nicht aber durch eine Abnahme der kritischen Feldstärke. Die in der Tabelle 2 aufgeführten Versuchsergebnisse zeigen, daß sich bei negativer Elektrode öfter

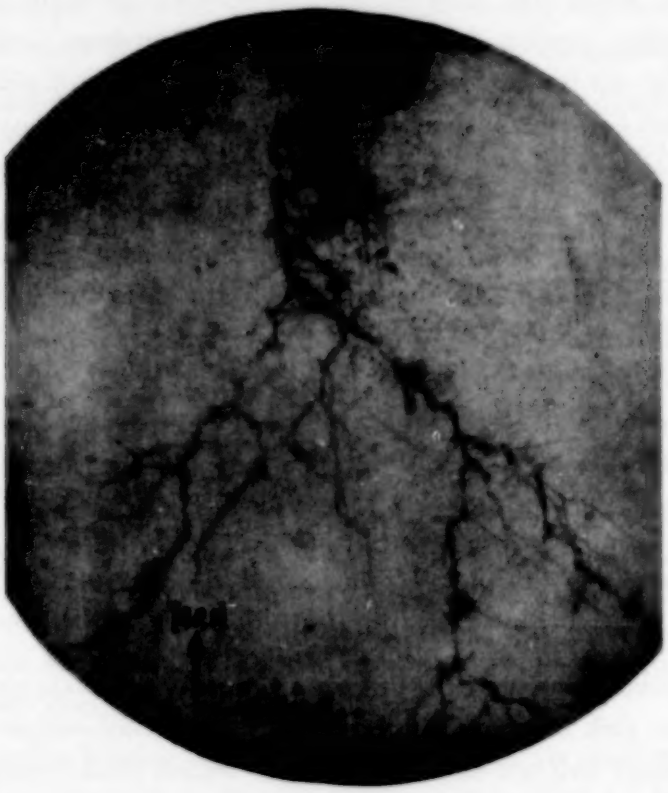


Fig. 17.
Polierte innere Elektrode. Negative Entladung. Zimmertemperatur. Schichtdicke 10 mm. Spannung 90 kV. 35fache Vergrößerung.

Teilentladungen ergeben, als bei positiver. Dieser Umstand spricht auch dafür, daß sich die negative Entladung langsamer verbreitet als die positive.

§ 3. Besprechung der Resultate. Wie stellt man sich den Mechanismus der elektrischen Entladungen in Kristallen vor? Die erste mögliche Annahme wäre, daß es sich dabei um Spaltenbildung handelt. Nun zeigt es sich aber, daß auch in dem Falle, wo die Spalten (wenigstens die oberflächlichen) sorgfältig vermieden werden, die für das Ausbilden der Entladungen nötige Feldstärke $2 \cdot 10^6$ Volt/cm nicht übersteigt, eine Größe,

die etwa hundertmal kleiner ist als die Zerreißfestigkeit des Kristallgitters. Nun könnte man freilich annehmen, daß an den niedrigen Werten innere Spalten schuld sind. Dann wird aber die große Regelmäßigkeit der ganzen Erscheinung sowie die sehr geringe Streuung der Absolutwerte der kritischen Spannungen (vgl. Tabelle 2) wenig begreiflich. Aus diesen Gründen verwerfen wir die „mechanische" Theorie der Entladungsbildung in Kristallen.

Um so wahrscheinlicher ist es aber, daß es sich bei den Entladungen um Stoßionisation handelt. Die noch nicht entschiedene Frage ist nur die, was ionisiert, Ionen oder Elektronen. Es scheint uns nicht, daß die Frage endgültig gelöst werden kann, aber gewisse Hinweise sind schon jetzt möglich. Wir werden von dem Umstand ausgehen, daß sich die negative Entladung bei höheren Temperaturen in denselben Richtungen verbreitet, wie die Dendrite. Es kann kaum bezweifelt werden, daß der Wuchs der Na-Dendrite durch eine Bewegung der positiven Na-Ionen bedingt wird. Daraus folgt, daß auch bei der negativen Entladung die positiven Ionen eine wichtige Rolle spielen müssen, vielleicht auch unmittelbar an der Ionisation teilnehmen. Bei niedrigen Temperaturen ändert sich die Richtung der negativen Entladungsbahnen oder, besser gesagt, die Entladungen sind nicht mehr deutlich kristallographisch orientiert. Dies rührt wahrscheinlich daher, weil sich bei diesen Temperaturen innere Spannungen besonders bemerkbar machen. Es zeigt auch tatsächlich ein bis 400° vorerwärmter Kristall, in dem die inneren Spannungen teilweise aufgehoben sind, eine deutlichere kristallographische Orientierung der Entladungsbahnen.

Die positive Entladung hat ein ganz anderes Aussehen wie die negative und verbreitet sich in vollkommen abweichenden Richtungen. Wir neigen zu der Meinung, daß wir es hier mit einer reinen Elektronenionisation zu tun haben.

Für die Möglichkeit einer Elektronenionisation sprechen noch folgende Tatsachen:

1. Teildurchschläge lassen sich auch in den Kristallen beobachten, die kein Ionen-, sondern ein Molekulargitter haben, wie z. B. in Schwefel, Naphthalin oder Rohrzucker. Diese Stoffe enthalten, falls sie genügend rein sind, so gut wie gar keine freien Ionen.

2. Bei Bestrahlung verbreitet sich im röntgenisierten Steinsalz die Entladung schneller als ohne Bestrahlung, wobei dies nur bei der positiven Entladung (wo unserer Vermutung nach die Elektronen am meisten mitwirken), nicht aber bei der negativen geschieht.

Außerdem ist unlängst von Reboul[1]) gezeigt worden, daß gewisse Isolatoren nach Anlegen der Spannung weiche Röntgenstrahlen emittieren, und zwar läßt sich diese Erscheinung in Stoffen beobachten, bei denen sich das Spannungsgefälle in dünnen Schichten an den Elektroden konzentriert (starke Polarisationserscheinungen). Der Verfasser der Arbeit deutet diese Erscheinung so, daß sich in den Schichten von großer Feldstärke schnelle Elektronen bilden können, die auf die Ionen stoßen, was eine Emission von Röntgenstrahlen zur Folge hat. Diese Beobachtung, die noch scharf geprüft werden muß, beweist, falls sie sich als richtig ergibt, unmittelbar die Möglichkeit einer Elektronenionisation in festen Isolatoren.

Was die theoretische Möglichkeit einer Elektronenionisation in festen Isolatoren betrifft, so ist sie in zwei unlängst erschienenen Aufsätzen von v. Hippel[2]) gedeutet worden. Da uns diese Arbeiten von bedeutendem Interesse zu sein scheinen, wollen wir auf sie etwas genauer eingehen.

Auf Grund seiner Versuche kommt v. Hippel zu dem Schluß, daß es sich bei dem Durchschlag von Kristallen um eine Elektronenionisation handelt. Die experimentellen Beweisgründe sind erstens die Polaritätserscheinungen beim Durchschlag, die dieselben sind wie bei den Gasen (die Entladung ist an der positiven Elektrode bedeutend heftiger als an der negativen). Zweitens, daß sich die Bahnen der positiven Entladung ebenso gabeln, wie bei den Gasen (die Winkel, die sich bei der Gabelung ergeben, sind mit ihrer Spitze zur Anode gerichtet)[3]). Nun zeigt aber ein Blick auf unsere Photographien sofort, daß eine ähnliche Gabelung nicht nur bei der positiven, sondern auch bei der negativen Entladung vorhanden ist, insbesondere bei niedrigen Temperaturen.

Was den ersten Beweis betrifft, so halten wir ihn als nicht überzeugend. Gegen die Versuche von v. Hippel läßt sich nämlich dasselbe einwenden, wie auch teilweise gegen unsere Messungen mit der Nadelelektrode, daß es nämlich unbestimmt bleibt, wie das Zwischenmedium wirkt. Um den Randeffekt zu schwächen, wandte v. Hippel bei seinen Versuchen komprimiertes Gas an. Setzen wir die Durchschlagsfeldstärken des Steinsalzes zu 2×10^6 V/cm, so läßt sich die Feldstärke im Gase an den Rändern der Elektroden zu etwa 5×10^6 V/cm abschätzen, ein

---

[1]) G. Reboul, Journ. de phys. et le Radium **2**, 86, 1931.

[2]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **67**, 757; **68**, 302, 1931.

[3]) Auf den Mechanismus der Gasentladung, der hier auf festen Isolatoren verallgemeinert wird, wollen wir nicht genauer eingehen, wir setzen ihn als bekannt voraus.

Wert bei dem selbst der stark komprimierte Stickstoff unvermeidlich durchgeschlagen wird. Es mußten sich deshalb noch vor dem Durchschlag Randentladungen ergeben, die das Feld vollkommen verzerren[1]). Die Polarität beim Durchschlag des Kristalls konnte durch die Polarität der Randentladungen hervorgerufen werden. Leider gibt v. Hippel in seiner Arbeit keine Werte der Durchschlagsspannungen an, so daß es nicht möglich ist zu prüfen, ob bei seinen Versuchen die dem homogenen Felde entsprechende Durchschlagsfeldstärke von 2×10^6 V/cm erreicht wurde oder nicht.

Um so mehr sind die theoretischen Betrachtungen von v. Hippel von Interesse, da sie zum erstenmal ein bestimmtes klares Bild des Vorgangs der Stoßionisation geben und es ermöglichen, die Richtungen herzuleiten, in denen sich die Entladung verbreitet. Gewiß handelt es sich dabei um keine endgültige Theorie, auch sind die Gesetzmäßigkeiten bedeutend komplizierter, als es v. Hippel annimmt, da, wie von uns gezeigt ist, einem bestimmten Kristall unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Richtungen entsprechen können. Als Ausgangshypothese dürfte aber die Theorie von v. Hippel sehr nützlich sein.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Richtungen untersucht, in denen sich die elektrischen Entladungen im Steinsalz bei verschiedenen Polaritäten und Temperaturen verbreiten, wobei sich folgendes herausstellt:

a) Die positive Entladung folgt zwischen 0 und 150° C hauptsächlich der Richtung der Würfeldiagonale [1, 1, 1], oberhalb 150 bis 450° der Richtung der Flächendiagonale [1, 1, 0].

b) Bei negativer Entladung ist die kristallographische Richtung zwischen 0 und 150° ziemlich unbestimmt. Oberhalb 150 bis 450° C folgt die Entladung der Richtung der Kante [1, 0, 0]. In derselben Richtung wachsen oberhalb 350° bei Gleichspannung auch die Dendrite. Nach einer Temperung bei 450° folgt die negative Entladung auch bei Zimmertemperatur der Richtung der Kante [1, 0, 0].

2. Bei Beleuchtung verbreitet sich die positive Entladung im röntgenisierten Steinsalz schneller als ohne Beleuchtung; die negative Entladung wird dagegen nicht geändert.

---

[1]) Vgl. L. Inge u. B. Wul, erscheint demnächst im Arch. f. Elektrot.

3. Die Feldstärke, die für das Ausbilden der Entladungen nötig ist, läßt sich ziemlich genau gleich $2 \cdot 10^6$ Volt/cm setzen und scheint von der Temperatur und der Polarität nicht abzuhängen. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Entladungen verbreiten, sind im Falle der positiven Entladung größer als bei der negativen. Bei Temperaturerhöhung nimmt zwischen Zimmertemperatur und 150° die Geschwindigkeit zu, oberhalb 150° ändert sie sich wenig.

4. Die Versuche machen es wahrscheinlich, daß der positiven Entladung eine Ionisation durch Elektronen zugrunde liegt. Bei der negativen Entladung müssen auch die positiven Ionen eine bedeutende Rolle spielen.

Leningrad, Mai 1931.

Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.

Experimentaluntersuchungen über Magnetophotophorese.

Von **Ernst Reeger** in Wien.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1931.)

Es wird eine genaue Beschreibung der für die besonderen Zwecke der Magnetophotophorese entsprechend modifizierten Ehrenhaftschen Versuchsanordnung und insbesondere des neuen Mikromagneten gegeben und die Versuche über die Magnetophotophorese eingehend beschrieben. Dabei wird ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem Verhalten von Fe- und von Sb-Teilchen bezüglich der Kommutierbarkeit der Magnetophotophorese erläutert. Schließlich wird noch ein auffallender Zusammenhang zwischen magnetophotophoretischer Bewegungsrichtung und elektrischem Felde dargestellt.

§ 1. Einleitung. Die Erscheinung der Elektrophotophorese, d. i. die Bewegung eines submikroskopischen, im Gase suspendierten ungeladenen Probekörpers unter dem gleichzeitigen Einfluß starker Beleuchtung und eines elektrischen Feldes in die Richtung dieses, legte die Vermutung nahe, daß eventuell auch in einem Magnetfelde eine ähnliche Erscheinung („Magnetophotophorese") auftreten könnte. Diese Vermutung bestätigte sich: man fand, daß sich submikroskopische, in Stickstoff von Atmosphärendruck suspendierte Pk. der Größenordnung 10^{-5} cm in einem *homogenen* Magnetfeld in oder gegen die Richtung der Kraftlinien bewegten, sobald sie intensiv beleuchtet wurden. Diese Erscheinung ist bereits mehrfach erörtert worden[1]).

Im folgenden soll nun, damit diese Versuche leicht reproduziert werden können, eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung gegeben werden[2]).

Um die Erscheinung der Magnetophotophorese einwandfrei beobachten zu können, sind an der bekannten Apparatur von Ehrenhaft zur Beobachtung der Photophorese folgende Änderungen anzubringen:

1. Es ist im Ehrenhaftschen Kondensator außer für die Möglichkeit eines elektrischen Feldes auch für die Möglichkeit eines von diesem unabhängig einschaltbaren homogenen Magnetfeldes zu sorgen (Mikromagnet).

---

[1]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **31**, 478, 1930; Derselbe, C. R. **190**, 263, 1930; F. Ehrenhaft, M. Reiß und E. Wasser, ZS. f. Phys. **60**, 754, 1930.

[2]) Bezüglich der Reinigung des Gases und der Erzeugung der Pk. mit Hilfe eines Zerstäubers oder durch Verdampfen oder mit dem galvanischen Lichtbogen sei auf die gleichzeitig erscheinende Arbeit über Elektrophotophorese verwiesen (P. Selner, ZS. f. Phys. **71**, 658, 1931).

2. Der Pk. muß abwechselnd und gleichzeitig von beiden Seiten mit sehr starkem Licht in einem so breiten Strahl beleuchtet werden können, daß im homogenen Teil des Strahles seine Geschwindigkeit *senkrecht* zum Strahl gemessen werden kann. Außerdem muß der Strahl von einer außerordentlichen Konstanz in bezug auf seine Stellung und seine Intensität sein.

§ 2. Beleuchtungs- und Beobachtungsoptik. In unserer Anordnung (siehe Fig. 1) wurde dies auf folgende Weise erreicht: rechts wurde eine Bogenlampe (1), links jedoch eine Glühlampe (14) mit Spiegelchen (15), eine sogenannte „Kinolampe" von Osram, verwendet (15 Volt, 42 Amp.).

Das Licht der Bogenlampe (1) ging zunächst durch einen Kondensor (2), dann durch eine mit fließendem Wasser gespeiste Kühlküvette (3), durch eine Blende, die elektromagnetisch geöffnet und geschlossen werden konnte,

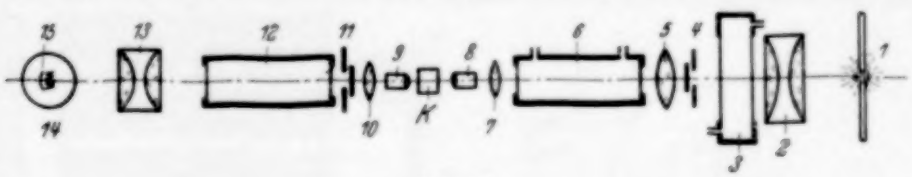


Fig. 1.

durch eine kleinere Kondensorlinse (5), durch eine zweite mit fließendem Wasser betriebene Kühlküvette (6), durch eine Linse (7) und schließlich in ein Mikroskopobjektiv (8) (Reichert 3, Ap. 0,30), aus dem es als etwa 2 mm dicker Strahl austrat und sich noch ein wenig verengte.

Das von der Glühlampe (14) kommende Licht ging ebenfalls durch einen Kondensor (13), durch eine mit stehendem Wasser gefüllte Küvette (12), durch eine elektromagnetisch betätigbare Blende (11), eine kleine Kondensorlinse (10) und in ein Mikroskopobjektiv (9) (Reichert 3, Ap. 0,30). Das Licht der Bogenlampe war intensiver; dafür bot das der Glühlampe den für eventuelle Geschwindigkeitsmessungen unentbehrlichen Vorteil, daß seine Stellung und Intensität während der Messung absolut konstant blieben. Man konnte auch von beiden Seiten zugleich beleuchten und dabei das rechte Licht soweit schwächen, daß es ungefähr dieselbe Intensität hatte wie links; in diesem Falle war die gewöhnliche Photophorese auskompensiert, was die Messungen sehr erleichterte.

Wurde schwaches Licht benötigt, so wurde an eine geeignete Stelle des Strahlungsgangs eine Blende aus geöltem Seidenpapier eingeschaltet, so daß der Pk. eben noch sichtbar blieb.

Beobachtet wurde von vorn mit einem Mikroskop von etwa 80facher Vergrößerung [Objektiv Reichert 3 (Ap. 0,30), Okular Zeiss 4 oder 6].

Die beiden Beleuchtungsobjektive waren in drei Richtungen verstellbar[1]): 1. senkrecht zum Strahl von vorn nach hinten, 2. senkrecht zum Strahl von oben nach unten 3. in der Richtung des Strahls.

Sehr wichtig ist, daß die Beleuchtungsobjektive zwangsläufig mit dem Mikroskop so verbunden waren, daß sie beim Betätigen der Feineinstellung die Bewegung des Mikroskops mitmachten, so daß der Strahl seine Stellung zum Beobachtungsobjektiv nicht änderte. Wenn daher der Pk. aus irgendeinem Grunde sich in der Blickrichtung verschob und unscharf wurde, so genügte es, mit der Feineinstellung auf den Pk. scharf einzustellen, und man war sicher, daß er sich wieder in derselben Stelle des beleuchtenden Strahles befand.

§ 3. Beobachtungsraum und Schaltvorrichtungen. Der Beobachtungsraum bestand aus einem Kondensator des üblichen Typs, der den Zwecken

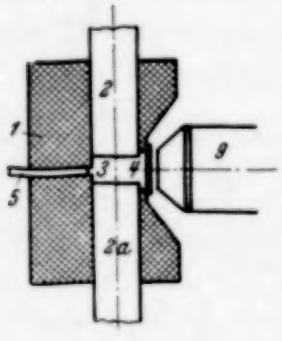


Fig. 2.

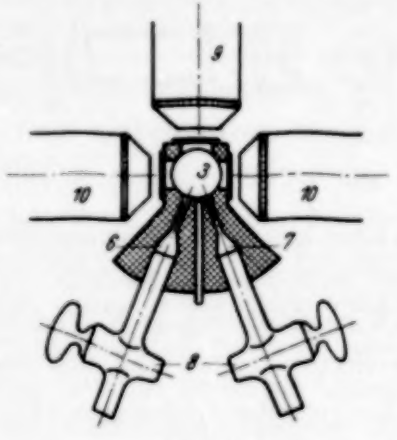


Fig. 3.

entsprechend angepaßt war. In einem Hartgummigehäuse (1, siehe Fig. 2) war von oben und von unten ein Vollzylinder aus Eisen eingelassen (2 und 2a). Diese Zylinder (Durchmesser 8 mm), an ihren hineinragenden Enden eben abgeschnitten und poliert, standen einander in einem Abstand von etwa 2,5 bis 3 mm gegenüber; zwischen ihnen lag der Beobachtungsraum (3), der nach vorn und nach den beiden Seiten durch aufgekittete Deckgläschen (4) gegen außen abgeschlossen war. Hinten war bis in die Nähe des Beobachtungsraums ein abgerundeter Dorn aus Messing (5) eingeführt. Außerdem führten hinten (siehe Fig. 3, horizontaler Durchschnitt) zwei Bohrungen von außen in den Beobachtungsraum, der Eingang (6) und der Ausgang (7) für das Gas; an beiden Seiten waren Glashähne (8) aufgekittet. 9 ist das Beobachtungsobjektiv, 10 sind die Beleuchtungsobjektive.

[1]) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. (4) **56**, 85, 1918.

§ 4. Der Ehrenhaftsche Mikromagnet und die Feldstärkemessung. Diese beiden Platten (2) dienten einerseits dazu, durch Anlegen einer Spannung ein elektrisches Feld in (3) herstellen zu können, andererseits waren sie als Pole eines Elektromagneten ausgebildet, so daß in (3) auch ein magnetisches Feld gebildet werden konnte. Dieser Magnet, der von Ehrenhaft und Wasser konstruiert und für diese Untersuchungen mir zur Verfügung gestellt wurde, lehnte sich an eine ältere, von Ehrenhaft und Wasser bereits beschriebene[1]) Konstruktion an, zeigte aber dieser gegenüber wesentliche Unterschiede und Vorteile. Es wird dieser Mikromagnet durch Veranlassung von Prof. Ehrenhaft an dieser Stelle veröffentlicht.

Die Platten (2) waren nicht direkt (vgl. Fig. 1 in der zitierten Veröffentlichung), sondern (siehe Fig. 4) über die Polschuhe (11) mit den in

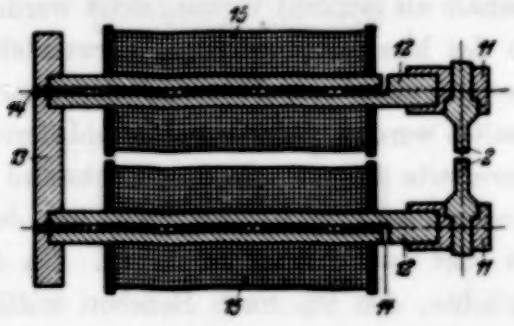


Fig. 4.

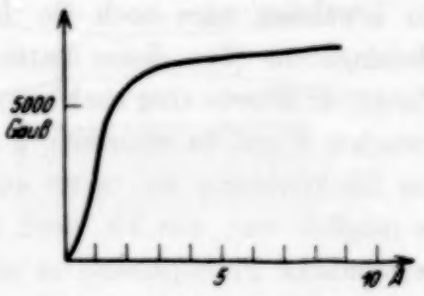


Fig. 5.

den Spulen (15) steckenden Eisenkernen (12) verbunden, so daß sehr leicht beide Platten mit den Polschuhen nach Lockern von zwei Schrauben als Ganzes heruntergenommen und weiter zerlegt werden konnten.

Die beiden Kerne (12) waren 29 cm lang und mit je 530 Windungen Kupferdraht (⌀ 3 mm) bewickelt. Sie hatten eine Längsbohrung (14), die von Wasser durchflossen wurde, was eine weit bessere Kühlung bedingte.

Ein vollkommen homogenes Magnetfeld war von großer Wichtigkeit; dies konnte bei einem Plattenquerschnitt von 9 mm und einer Poldistanz von 2 mm in bezug auf einen Pk. der Größenordnung 10^{-5} cm leicht erreicht werden.

Die beiden Eisenkerne waren hinten durch ein Joch (13) verbunden; jedoch waren sie durch eine dünne Hartgummischicht voneinander elektrisch isoliert, um das Anlegen eines elektrischen Feldes zu ermöglichen.

Die Wicklung war in Serie mit einem Regulierwiderstand über einen Kommutator an 110 Volt angeschlossen; die Stromstärke war von 1 bis 15 Amp. regulierbar.

[1]) F. Ehrenhaft u. E. Wasser, ZS. f. Phys. **40**, 42, 1926.

Während beim Mikromagneten das inhomogene Feld mit Eisenchloridtröpfchen geeicht wurde, mußte hier, da es sich um ein homogenes Feld handelt, in dem sich $FeCl_3$-Tröpfchen nicht bewegen, mit einer Wismutspirale gemessen werden. Zu diesem Zwecke wurde das Gehäuse heruntergenommen, die gleiche Plattendistanz hergestellt, die bei den Messungen verwendet wurde, und nun die zu jeder Stromstärke gehörige Feldstärke bestimmt. Es ergab sich die Kurve Fig. 5[1]).

Das remanente Feld, das nach dem vollen (etwa 6000 Gauß) zurückblieb, betrug etwa 600 bis 900 Gauß.

§ 5. Elektrische Schaltvorrichtungen, Geschwindigkeitsmessung. Die Schaltung zur Herstellung und Messung eines elektrischen Feldes war genau dieselbe, wie sie bei der Ehrenhaftschen Versuchsanordnung immer verwendet wurde; sie darf deshalb als bekannt vorausgesetzt werden. Zu erwähnen wäre noch die Rolle des hier zum erstenmal verwendeten Messingdorns (5); dieser hatte normalerweise das Potential der oberen Platte; er konnte aber auch so geschaltet werden, daß die Potentialdifferenz zwischen 2 und 2a einerseits, 5 andererseits auftrat. Dadurch entstand in der Blickrichtung ein, wenn auch schwaches, elektrisches Feld, mit dem es möglich war, den Pk. nach vorn oder nach hinten zu ziehen. Da die gewöhnliche Photophorese es ermöglichte, den Pk. nach Belieben seitlich zu verschieben, konnte so der Pk. stets in die Mitte des Kondensators gebracht werden.

Die Art und Weise, wie die Geschwindigkeit eines Pk. gemessen wurde, dürfte ebenfalls hinlänglich bekannt sein; der Pk. wurde in einem Okular beobachtet, das einen Raster im Gesichtsfeld aufwies; die Zeit, die der Pk. brauchte, um einen oder mehrere Zwischenräume zu durchlaufen, wurde mittels Stoppuhr 10- oder 20mal gemessen und dann das Mittel gebildet[2]).

§ 6. Qualitative Beschreibung der Magnetophotophorese. A. Ferromagnetische Substanzen. Wir wollen nun zur Beschreibung der eigentlichen Phänomene schreiten. Wir betrachten zunächst ferromagnetische Substanzen.

Versuch 1. Wir lassen einen Schwarm von Ni- oder Fe-Pk. in den Kondensator. Es ist zu beachten, daß in demselben auch bei ausgeschaltetem

---

[1]) Natürlich ist diese Messung, da die Hysteresis dabei vollständig vernachlässigt wird, nur eine annähernde und nicht so präzise, wie etwa die elektrischen Feldstärken gemessen werden konnten.

[2]) Das Registrieren der Zeiten, die Kontrolle und Ablesung der Meßinstrumente sowie die sonstige zur Ausführung einer Messung unentbehrliche Hilfe besorgte in uneigennütziger und gewissenhafter Weise Herr stud. phil. Hans Gradmann, dem ich daher an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Erregerstrom ständig ein remanentes Feld von etwa 800 Gauß herrscht. Wir beleuchten mit „schwachem" Licht (Licht, das eben ausreicht, den Pk. sichtbar zu machen): Die Pk. zeigen bloß Brownsche Bewegung und freie Fallbewegung.

Wir schalten nun von einer Seite starkes Licht ein: ein Teil der Pk. bewegt sich (ohne merkliche Verzögerung) in die Richtung oder gegen die Richtung der magnetischen Kraftlinien (Fig. 6).

Die Pk. bewegen sich gleichsam so, als ob es sich um einzelne Magnetpole handeln würde. Diese Bewegung hört sofort auf, wenn der Pk. aus dem Bereich des intensiven Lichtes kommt: jene Pk., die nach unten zu

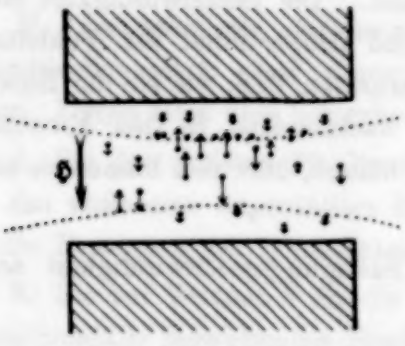


Fig. 6.

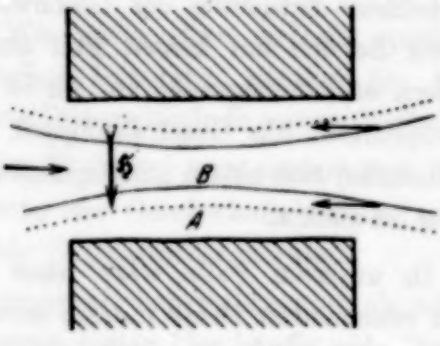


Fig. 7.

aus dem Strahl verschwinden, fallen im Bereich des schwachen Lichtes unter dem Einfluß der Schwere weiter; besonders auffallend ist aber das Verhalten jener Pk., die sich nach aufwärts bewegen: sie geraten an den oberen Rand des Strahles und bleiben dort stehen; denn im oberen, schwach beleuchteten Bereich drückt sie die Schwere nach unten, im unteren, stark beleuchteten Bereich drückt sie die Magnetophotophorese nach oben. So findet man den oberen Rand des Strahles nach Bruchteilen von Minuten mit einer Reihe von Pk. besetzt [Fig. 6[1])].

Versuch 2. Wir schalten das starke Licht wieder ab: die Bewegung steht ebenso plötzlich still, wie sie eingesetzt hatte.

Versuch 3. Der Einfluß eines Wechsels der Strahlrichtung: Bei Kommutierung des intensiven Strahles von links nach rechts ändern die Pk. weder Richtung noch Geschwindigkeit.

Die magnetophotophoretische Geschwindigkeit wächst, wenn der Pk. von beiden Seiten zugleich beleuchtet wird. Dies zeigt sich am augenfälligsten bei folgendem Versuch:

[1]) In der Figur sind nur jene Pk. berücksichtigt, die Magnetophotophorese zeigen. Auch ist vernachlässigt, daß ein Teil der Pk. die gewöhnliche Photophorese zeigt.

Versuch 4. Wir schalten zwei intensive Strahlen gleicher Flächenhelligkeit ein; einen schmalen von links und einen breiten von rechts (Fig. 7). Ein Pk., der sich in *A* befinde, bewege sich etwa nach aufwärts, in dem Bereich *B*, in dem beide Strahlen gleichzeitig wirken, zeigt er (ohne Richtungsänderung) eine deutliche Erhöhung der Geschwindigkeit.

Versuch 5. Der Einfluß der Stärke des Magnetfeldes. Wir haben wieder einen Pk.-Schwarm und schalten das starke Licht ein (ein- oder beiderseitig). Nun schalten wir den Erregerstrom des Magnetfeldes ein und erhöhen so die Feldstärke von etwa 800 auf etwa 7000 Gauß. Nur wenige der in Betracht kommenden Pk. zeigen eine durch den bloßen Augenschein feststellbare Erhöhung der Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit ist in diesem Bereich auf keinen Fall annähernd proportional der Feldstärke, sondern wächst langsamer an. Es ist zu vermuten, daß, wie bei der Elektrophotophorese, die Geschwindigkeit mit wachsendem *H* (bei konstanter Lichtstärke) sich einem „Sättigungswert" nähert, über den hinaus sie nicht weiter anwächst.

In unserem Falle wäre dann die Sättigungsgeschwindigkeit schon beim remanenten Felde nahezu erreicht.

Versuch 6. Die Abhängigkeit der Bewegungsrichtung vom Vorzeichen von *H*. Wir haben wieder ein (remanentes oder volles) Magnetfeld und starke Beleuchtung. Wir schalten nun den Erregerstrom so ein, daß *H* kommutiert wird: ein Pk., der sich in der Richtung von *H* bewegt hatte, kehrt sich um und tut dies auch bei jeder folgenden Kommutierung des Magnetfeldes. Ebenso verhält sich ein Pk., der sich entgegen *H* bewegt. Der Pk. verhält sich wie *ein einzelner Magnetpol*; im ersten Falle wie ein Nordpol (wir sagen: „der Pk. verhält sich nordmagnetisch"), im zweiten Falle wie ein Südpol (wir sagen: „der Pk. verhält sich südmagnetisch")[1]).

Dies ist aber nicht streng gültig, sondern es zeigen sich, wenngleich sehr selten (eine Statistik hierüber liegt noch nicht vor) Ausnahmen, und zwar:

a) Es kommt vor, daß ein Pk., der sich nordmagnetisch (bzw. südmagnetisch) verhalten hatte, bei *einer* Kommutierung des Magnetfeldes in der gleichen Richtung weiterläuft und sich nun weiterhin südmagnetisch (bzw. nordmagnetisch) verhält.

---

[1]) Selbstverständlich soll diese Definition nur *im Rahmen dieser Arbeit* einen Fachausdruck schaffen, der die nachfolgenden Erklärungen sehr erleichtern wird.

b) Es kommt vor, daß ein Pk., der sich längere Zeit nordmagnetisch (bzw. südmagnetisch) verhalten hat, *einmal* spontan (ohne irgendwelche Umschaltungen des Magnetfeldes) seine Richtung umkehrt und sich jetzt immer südmagnetisch (bzw. nordmagnetisch) verhält.

Um es nochmals festzuhalten: bei den bis jetzt betrachteten Substanzen Fe und Ni sind diese beiden zuletzt beschriebenen Erscheinungen seltene Fälle.

Bei einer anderen, diamagnetischen Substanz, Antimon, liegen die Verhältnisse nämlich wesentlich anders und komplizierter; darum sollen sie einer quantitativen Bearbeitung unterzogen werden.

B. Diamagnetische Substanzen. Wir wollen nun auf die speziellen Eigentümlichkeiten einer diamagnetischen Substanz, nämlich Sb, übergehen. Dieses zeigt zwei bemerkenswerte Unterschiede in seinem Verhalten:

1. Bei den meisten Pk. bewirkt der Übergang vom remanenten Felde auf das volle eine augenfällige Erhöhung der Geschwindigkeit; bei vielen ist die Bewegung im remanenten Felde überhaupt unmerklich.

2. Die bei Versuch 6 für die ferromagnetischen Substanzen als seltene Ausnahmefälle bezeichneten Erscheinungen treten hier häufig auf: Die Pk. verhalten sich nicht andauernd nord- oder südmagnetisch, sondern

a) bei einer Kommutierung des Magnetfeldes läßt sich nie mit Sicherheit sagen, ob der Pk. seine Richtung beibehält oder umgekehrt;

b) die Pk. kommutieren sehr oft spontan (ohne irgendeine Änderung des Magnetfeldes).

§ 7. Quantitative Messungen an Antimon: Statistik der Kommutierbarkeit. Von den nachstehend angeführten 25 Pk. wurden 22 folgendermaßen untersucht („Statistik der erzwungenen Umkehrungen"):

Das Magnetfeld wurde oftmals hintereinander kommutiert und hierbei jedesmal registriert, ob der Pk. seine Richtung beibehielt oder umkehrte. Bei 7 Pk. (Nr. 10, 16, 17, 18, 19, 23, 25) wurde dies bei mehreren Magnetfeldstärken wiederholt. In Tabelle 1 finden wir in der ersten Kolonne die Nummer des Pk., in der zweiten die freie Fallgeschwindigkeit, die ein ungefähres Maß für die Größe des Pk. abgibt, in der dritten die Magnetfeldstärke H, in der vierten n, die Anzahl der Kommutierungen des Magnetfeldes, in der fünften n_k, wie oft der Pk. seine Richtung geändert hatte, in der sechsten n_k/n in Prozenten.

Tabelle 2 zeigt von zwei Pk., die auch Elektrophotophorese zeigten, die analoge Statistik für das elektrische Feld.

Tabelle 1.
Statistik der erzwungenen Umkehrungen.

Nr.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	H in Gauß	n	n_k	$\frac{n_k}{n}$
5	5,19	6800	43	24	55,8 %
8	etwa 6,5	6950	48	19	39,6
10	etwa 5	5600	85	34	40,0
		6400	105	45	42,9
		6900	96	43	44,8
12	unbekannt	6800	62	37	59,7
16	4,82	6580	33	20	60,6
		6800	104	52	50,0
		6960	101	49	48,5
17	5,90	6780	40	18	45,0
		6900	111	45	40,5
18	unbekannt	6780	98	61	62,2
		6950	108	50	46,3
19	unbekannt	6410	95	45	47,4
		6500	112	59	52,7
		6760	98	49	50,0
		6900	104	45	43,3
20	6,34	6920	104	50	48,1
22	6,55	6950	47	24	51,1
23	5,24	6720	43	22	51,2
		6910	123	61	49,6
25	5,48	5750	58	24	41,4
		6100	83	34	41,0
		6380	113	62	54,9
		6800	137	53	38,7
		6950	107	38	35,5
26	4,21	6770	51	13	25,5
29	5,65	6770	75	33	44,0
30	6,90	6960	18	9	50,0
31	unbekannt	unbekannt	38	15	39,5
32	5,19	6930	98	43	43,9
35	4,01	6920	113	60	53,1
36	4,98	6930	131	66	50,4
37	6,96	6780	24	10	41,6
38	unbekannt	6780	14	7	50,0
41	unbekannt	6950	13	6	46,1

Tabelle 2.
Erzwungene Umkehrungen im elektrischen Felde.

Nr.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Elektr. Feldstärke in elst. Einh.	n	n_k	$\frac{n_k}{n}$
35	4,01	3,063	111	111	100 %
38	unbekannt	7,325	56	56	100

Tabelle 3 zeigt vier Pk., die folgendermaßen untersucht wurden („Statistik der spontanen Umkehrungen"):

Das Magnetfeld blieb ständig eingeschaltet und es wurde genau abgezählt, wie oft der Pk. spontan seine Richtung umkehrte. In der Tabelle

finden wir diese Zahl, bezogen auf die Zeiteinheit, nebst der dazugehörigen Feldstärke.

Tabelle 3.

Statistik der spontanen Umkehrungen.

Nr.	H in Gauß	Umk./sec	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec
5	6800	keine	5,19
	5000	keine	
	3500	erfolgen rasch; sind nicht zu zählen	
15	5900	1,26	3,95
	6100	1,00	
	6500	0,96	
	6800	0,80	
	7130	0,39	
10	3200	noch nicht zählbar	etwa 5
	4600	1,75	
	5600	0,20	
	6400	0,03	
25	5500	1,21	5,48

§ 8. Diskussion der Messungen. Wir sehen also, daß die Zahl der spontanen Umkehrungen (Tabelle 3) in hohem Maße von der Feldstärke abhängt: je höher H, desto seltener erfolgen sie.

Bezüglich der Frage, wie oft sich ein Pk. bei der Kommutierung des Feldes umkehrt, läßt sich, wie Tabelle 1 zeigt, aus der bisherigen Statistik kein Gesetz über Abhängigkeit von Größe oder Feldstärke erkennen. Wir sehen nur, daß die Werte um etwa 50% (bei Bildung des Mittelwertes unter Berücksichtigung des Gewichtes der Einzelstatistik nach der Größe von n ergibt sich $1325/2833 = 46{,}8\%$) streuen.

Besonders bemerkenswert ist, daß die beiden Pk., die auch im elektrischen Felde untersucht wurden (Nr. 35, 38), im elektrischen Felde zu 100% kommutierbar waren.

Jedenfalls sehen wir, daß durch die Polarität des Magnetfeldes die Bewegungsrichtung keineswegs eindeutig bestimmt ist. Soweit wäre der quantitative Tatbestand noch relativ einfach. Kompliziert werden die Verhältnisse erst durch die folgenden Tatsachen.

§ 9. Einfluß des elektrischen Feldes auf die magnetophotophoretische Bewegungsrichtung; Statistik. Wir machen folgenden Versuch: Wir nehmen einen geladenen Pk. (und zwar Sb), der Magnetophotophorese zeigt, und setzen ihn unter starkem Licht dem Magnetfeld aus. Dieses bleibt nun ständig unverändert eingeschaltet. Der Pk. bewegt sich also. Wir schalten nun ein ebenfalls vertikales elektrisches Feld ein. Dieses sei genügend

stark, so daß die auf den Pk. wirkende Kraft $e \cdot E$ die magnetophotophoretischen Kräfte bei gleichzeitiger Wirksamkeit entschieden übersteigt. Der Pk. wird nun vom elektrischen Felde in eine bestimmte Richtung gezogen. Wir stellen uns nun die Frage, was geschehen wird, wenn wir das elektrische Feld plötzlich wieder ausschalten und den Pk. wieder der Magnetophotophorese allein überlassen. Man würde nun annehmen, daß die Bewegungsrichtung wieder vom Zufall abhängt oder von der letzten, dem Einschalten des elektrischen Feldes vorausgegangenen magnetophotophoretischen Bewegung. Keines von beiden ist der Fall. Vielmehr zeigt sich bei allen daraufhin untersuchten Pk., daß diese Bewegungsrichtung davon abhängt, wie sich der Pk. im elektrischen Felde bewegt hatte. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten des Verhaltens:

1. Der Pk. behält nach dem Ausschalten des elektrischen Feldes seine Richtung bei; wir wollen dieses Verhalten der Einfachheit halber als positives Verhalten („Verhalten plus" oder „Verhalten +") bezeichnen.

2. Der Pk. kehrt nach dem Ausschalten des elektrischen Feldes seine Richtung um; wir wollen es negatives Verhalten („Verhalten minus" oder „Verhalten −") nennen.

In der geschilderten Weise wurden nun 9 Pk. untersucht. Das Ergebnis zeigt Tabelle 4. In der ersten Kolonne finden wir wieder die Pk.-Nummer, in der zweiten H, in der dritten E, in der vierten die Anzahl der Beobachtungen, in der fünften das Verhalten (wie oft „plus", wie oft „minus" und in welcher Reihenfolge), in der sechsten eventuell Bemerkungen.

Die in Tabelle 4 festgelegten Erscheinungen sind, wenn auch sehr interessant, doch noch sehr unübersichtlich und unerklärlich. An eine befriedigende Deutung wird man erst schreiten können, wenn die Magnetophotophorese selbst ihre restlose Erklärung und Deutung gefunden hat. Zu diesem Zweck müssen jedoch erst die hier begonnenen Untersuchungen nach allen Richtungen fortgesetzt werden.

Für weitere Untersuchungen käme zunächst in Betracht:

1. Die absolute Größenbestimmung der magnetophotophoretischen Kraft.

2. Die Abhängigkeit der Magnetophotophorese von der Feldstärke.

3. Die Abhängigkeit von der Lichtintensität.

4. Die Abhängigkeit vom Gasdruck (womöglich auch im Gebiet höheren Drucks).

5. Der Einfluß der Natur des Gases.

Tabelle 4.

Nr.	H	E	n	Verh.	Bemerkungen
43	6800	unbek.	76	76 —	
44	6800	unbek.	221	221 —	
45	6800	unbek.	185	127 — 6 + 4 — 39 + 2 — 7 +	Wechselte in seinem Verhalten; jedoch nicht ständig und willkürlich, sondern in abwechselnden Serien von „plus" und „minus", deren chronologische Reihenfolge hier angeführt ist.
46	6750	unbek.	76	76 +	
48	6700	5,549	96	96 —	
		2,142	138	126 — 12 +	Die 12 „plus" nicht in einer Serie, sondern ganz in die „minus" eingestreut.
		0,757	50	30 — 20 +	Wie oben; die „plus" und „minus" regellos abwechselnd.
49	6700	4,074	91	65 — 26 +	
		1,618	103	54 — 49 +	
51	6700	1,604	125	125 +	Mit niedrigen elektrischen Feldstärken (etwa unter 1 elst. Einh.) gelang es nicht immer gleich, dem Pk. eine andere Richtung aufzuzwingen, sondern dies dauerte oft Bruchteile von Sekunden, bei 0,6 elst. Einh. oft mehrere Sekunden.
		0,944	110	110 +	
		0,700	108	108 +	
52	6700	6,615	100	100 —	
		1,604	54	54 —	
54	6800	1,597	133	13 — 29 + 91 —	Die ganze Beobachtungsreihe wurde *in einem Zuge* ausgeführt; trotzdem wechselte der Pk. sein Verhalten während der ersten 42 Beobachtungen regellos (Klammer in nebenstehender Kolonne) und zeigte während der letzten 91 Beobachtungen immer „minus".

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, im Mai 1931.

Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.

Experimentaluntersuchungen über Elektrophotophorese.

Von **P. Selner** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1931.)

Es wird eine Beschreibung der Elektrophotophorese auf Grund von Untersuchungen verschiedener Materialien gegeben. Messungen der Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der elektrischen Feldstärke ergeben, daß ihre Geschwindigkeit mit wachsender Feldstärke einem „Sättigungswert" zustrebt.

§ 1. Im folgenden soll über eine Bewegungserscheinung submikroskopischer Partikel genauer berichtet werden, die durch gleichzeitige Einwirkung intensiven Lichtes und eines elektrischen Feldes entsteht. Diese Erscheinung, die Ehrenhaft und Konstantinowsky schon vor geraumer Zeit erwähnten[1]), und die von G. Placzek genauer beschrieben wurde[2]), ist im Laufe neuerer Untersuchungen mehrfach erörtert und mit „Elektrophotophorese" bezeichnet worden[3]).

Bevor nun auf die eigentlichen Untersuchungen eingegangen wird, scheint es zweckmäßig, eine Beschreibung der Versuchsanordnung zu bringen, um eine Reproduktion zu erleichtern.

§ 2. Da die hier verwendete Ehrenhaftsche Anordnung im Prinzip hinreichend bekannt ist[4]), sollen hauptsächlich die für die Beobachtung und Messung der Elektrophotophorese geschaffenen Neueinrichtungen genauer beschrieben werden.

Die Beobachtungen erfolgten in einem Ehrenhaftschen Kondensator. Der Durchmesser seiner Platten betrug 8 mm, ihre Distanz 2 bis 3 mm. Die obere Platte war zur leichteren Zentrierung der Partikel mit einem Ringschnitt versehen[5]).

Die elektrische Schalteinrichtung gestattete es, an die Platten des Kondensators eine kommutierbare, genau meßbare Gleichspannung von 0

---

[1]) F. Ehrenhaft u. K. Konstantinowsky, Anz. d. Wien. Akad. d. Wissensch. Nr. 9 vom 18. März 1920.

[2]) G. Placzek, ZS. f. Phys. **49**, 601, 1928, Nr. 7/8.

[3]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **31**, 478, 1930; C. R. **190**, 263, 1930; F. Ehrenhaft, M. Reiss u. E. Wasser, ZS. f. Phys. **60**, 754, 1930.

[4]) Ein Beispiel einer solchen Anordnung in: F. Ehrenhaft u. K. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. (4) **63**, 773, 1920.

[5]) H. Fletcher, Phys. Rev. **4**, 440, 1914.

bis 1500 Volt, oder eine Wechselspannung von 300 bis 3600 $Volt_{eff}$, 50 Per. anzulegen. Es war auch eine Einrichtung getroffen, die Wechselspannung der Gleichspannung zu überlagern.

Die Beleuchtungseinrichtung[1]) ermöglichte, den Kondensator entweder abwechselnd oder gleichzeitig von beiden Seiten zu durchleuchten[2]). Als Lichtquellen wurden, da sich Bogenlampen als zu inkonstant erwiesen, kurzfädige Glühlampen (15 Volt, 42 Amp.), sogenannte Kinolampen (Osram), verwendet. Jede Lampe war mit einem Kondensor ($f = 15$ cm) versehen, der einen fast parallelen, schwach divergenten Strahl erzeugte. Dieser Strahl ging durch eine mit Wasser gefüllte Kühlküvette (4 cm) und durch eine elektromagnetische Blende und wurde dann durch das Beleuchtungsobjektiv in den Kondensator konzentriert (starkes Licht)[3]).

Zur Schwächung der Beleuchtung wurde in eine geeignete Stelle des Strahlenganges eine Blende aus Seidenpapier gestellt (schwaches Licht).

Die Probekörper (Pk.) wurden in sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Stickstoff[4]) von Atmosphärendruck erzeugt und beobachtet. Die Pk. wurden durch Verdampfen, Zerstäubung im elektrischen Lichtbogen und bei Flüssigkeiten durch pneumatische Zerstäubung erhalten.

§ 3. Wir bringen nun eine zusammenfassende Beschreibung der die Elektrophotophorese charakterisierenden Eigenschaften, da eine solche in den früheren Arbeiten nicht vorliegt.

Wir beschränken uns zunächst auf elektrisch ungeladene Partikel.

Bringt man Pk. einer geeigneten Substanz in ein homogenes elektrisches Feld, so zeigen bei intensiver Beleuchtung manche eine Bewegung in der Richtung des Feldes.

Wird bei konstanter Beleuchtung das elektrische Feld abgeschaltet, so hört die Bewegung sofort auf.

---

[1]) Die optische Anordnung stellt eine Modifikation der Anordnung zur Beobachtung der Photophorese dar. Siehe F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. (4) **56**, 85, 1918.

[2]) Durch die gleichzeitige Beleuchtung von beiden Seiten konnte die bei vielen Probekörpern auftretende Photophorese (Bewegung der Probekörper vom oder zum Licht) fast vollständig aufgehoben werden, wodurch erst ungestörte Beobachtung und Messung der Elektrophotophorese ermöglicht wurde.

[3]) Erst durch eine derartige Optik (Beleuchtungsobjektiv $f = 18$ mm) konnte ein intensiver Strahl mit hinreichend großem Querschnitt erzielt werden, so daß Beobachtung der Elektrophotophorese über längere Strecken und Geschwindigkeitsmessungen erfolgen konnten.

[4]) Ein Beispiel einer solchen Reinigungsanlage siehe E. Wasser, ZS. f. Phys. **27**, 206, 1924.

Ebenso kommt die Bewegung sofort zum Stillstand, wenn bei konstantem elektrischen Feld das starke Licht abgeblendet wird oder der Pk. aus dem Bereich des intensiven Strahles kommt.

Die Bewegung erfolgt stets in der Richtung des elektrischen Feldes und ist von der Lichtrichtung unabhängig[1]).

Es gibt Pk., die sich in die Richtung des elektrischen Feldes, und solche, die sich gegen die Richtung des Feldes bewegen[2]). Beide Bewegungsarten treten nebeneinander auf.

Die Bewegungsrichtung kehrt sich bei Kommutierung des elektrischen Feldes meist um. Es kommt aber auch vor, daß Pk. trotz Kommutieren des Feldes in derselben Richtung weiterlaufen. Manche Pk. kehren ihre Bewegungsrichtung auch bei konstant eingeschaltetem Feld spontan um[3]).

Die Geschwindigkeit der Bewegung wächst bei konstanter Lichtstärke mit der elektrischen Feldstärke. Sie ist der Feldstärke nicht proportional, sondern strebt einem „Sättigungswert" zu, über den hinaus sie durch weitere Erhöhung der Feldstärke nicht gesteigert werden kann.

In einem elektrischen Wechselfeld (50 Per.) kann auch bei sehr hohen Feldstärken (bis zu 50 elst. Einh.) keine Bewegung beobachtet werden.

Überlagert man einem konstanten Feld, bei dem die Elektrophotophorese auftritt, ein hohes Wechselfeld, so wird die Geschwindigkeit der Elektrophotophorese verkleinert. Dieser Einfluß des überlagerten Wechselfeldes wächst mit dessen Stärke.

Die Geschwindigkeit der Elektrophotophorese wächst bei konstanter elektrischer Feldstärke mit der Lichtstärke.

Untersuchungen der Elektrophotophorese an elektrisch geladenen Pk. ergaben, daß sie unabhängig vom Ladungszustand der Pk. auftritt. Bei geladenen Pk. superponiert sie sich der Bewegung, die durch die Ladung im Felde entsteht.

Diese Beobachtungen wurden an einer Reihe von verschiedenen Substanzen gemacht. Es zeigte sich dabei eine starke Materialabhängigkeit der Erscheinung. So erreichen unter gleichen Verhältnissen Pk. von Tellur, Jod, Antimon, Arsen, höhere Geschwindigkeiten (bis zu $60 \cdot 10^{-3}$ cm/sec) als Quecksilber, Selen, Wismut und Phosphor. Auch benötigen die erst-

---

[1]) Bei unserer Anordnung erfolgt die Bewegung senkrecht zum Lichtstrahl. Die Unabhängigkeit von der Lichtrichtung wird gezeigt, indem man das elektrische Feld schief zum Strahl stellt.

[2]) Wir wollen die Bewegung in die Richtung des Feldes analog der +-Ladung mit „positive Elektrophotophorese", die gegen die Richtung des Feldes mit „negative Elektrophotophorese" bezeichnen.

[3]) Über Kommutierungen siehe S. 661.

genannten Substanzen zur Erreichung merklicher Geschwindigkeiten nur geringe elektrische Feldstärken (etwa 0,015 elst. Einh.), während Selen oder Phosphor sehr hoher Feldstärken bedürfen (bei einzelnen Pk. bis zu 25 elst. Einh.).

Auch Pk. ein und derselben Substanz zeigten trotz gleichartiger Erzeugung verschiedenes Verhalten. So gab es bei jeder Substanz Partikel, bei denen keine Elektrophotophorese auftrat; ferner auch bei jeder Substanz Pk., bei denen positive und solche, bei denen negative Elektrophotophorese auftrat. Ferner zeigten die Pk. einer Substanz bei Kommutieren des elektrischen Feldes verschiedenes Verhalten.

Im folgenden seien noch sämtliche auf Elektrophotophorese untersuchten Substanzen aufgezählt:

Bei Selen, Tellur, Antimon, Jod, Wismut, Arsen, Zinnamalgam, Eisen und Nickel konnte das Auftreten der Elektrophotophorese festgestellt werden.

Bei Öl, Schwefel, Quecksilber, Phosphor und Salmiak trat auch bei den höchsten zur Verfügung stehenden Lichtintensitäten und Feldstärken keine Elektrophotophorese auf.

§ 4. Nach diesen Beobachtungen an verschiedenen Substanzen schien es wünschenswert, unsere Erscheinung an einem Material genauer zu untersuchen und vor allem den Verlauf der Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke festzustellen.

Als Material für die weiteren Untersuchungen[1]) wurde Tellur gewählt, da dieses die Elektrophotophorese schon bei sehr geringen elektrischen Feldstärken und an der Mehrzahl der Pk. zeigt. Diese wurden durch Verdampfen von Tellurpulver (Kahlbaum) in einem Quarzrohr erzeugt. An der Mehrzahl trat die Elektrophotophorese negativ auf.

Untersuchungen der Kommutierbarkeit der Elektrophotophorese mit dem elektrischen Felde ergaben folgendes Resultat:

Viele Pk. kehren ihre Bewegungsrichtung bei Kommutieren des elektrischen Feldes bei allen Feldstärken regelmäßig um — „kommutieren regelmäßig" —, viele kommutieren bei keiner Feldstärke regelmäßig. Wieder andere Pk. zeigen ein sehr interessantes Verhalten: sie kommutieren bei niedrigen Feldstärken regelmäßig; von einer gewissen Feldstärke an, die von Pk. zu Pk. verschieden ist (meist 4 bis 6 elst. Einh.), kommutieren sie unregelmäßig oder zeigen die S. 660 erwähnten spontanen Umkehrungen. Mitunter erfolgen diese Umkehrungen so häufig, daß die Pk.

[1]) Es ist mir ein Bedürfnis, Frl. cand. phil. E. Wilflinger für ihre Hilfe und Mitarbeit bei den Untersuchungen zu danken.

in der Richtung des elektrischen Feldes „zappeln". Schließlich gibt es noch Pk., bei denen die Elektrophotophorese überhaupt nur in Gestalt dieses „Zappelns" auftritt.

Die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der elektrischen Feldstärke wurde in der Weise festgestellt, daß nach Auswahl einer geeigneten Partikel zunächst ihre Fallgeschwindigkeit gemessen wurde. Sodann wurde die Geschwindigkeit unter dem Einfluß der Elektrophotophorese bei verschiedenen Feldstärken festgestellt, und darauf nochmals die Fallgeschwindigkeit gemessen, um die Konstanz der Masse des Pk. festzustellen. Während einer solchen Messung, die stets an derselben Stelle des Strahlenganges erfolgte, wurde die Lichtstärke konstant gehalten.

Die Ergebnisse dieser Messungen, die an 11 Partikeln angestellt wurden, sind in der folgenden Tabelle (S. 663) und zum Teil in den Kurven Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Elektrophotophorese bei Erhöhung der Feldstärke einen Sättigungswert erreicht. Diese Sättigungsgeschwindigkeit und die zu ihrer Erreichung nötige Feldstärke ist jedoch von Pk. zu Pk. verschieden.

Auf Grund dieser Messungen scheint das Verhalten der Pk. in einem elektrischen Wechselfeld und einem überlagerten Felde (siehe S. 660) erklärlich.

In einem elektrischen Wechselfeld tritt die Elektrophotophorese nicht auf. Eine Überschlagsrechnung, durchgeführt für einen Pk. mit großer Sättigungsgeschwindigkeit, ergibt nun, daß eine etwa auftretende Bewegung zu klein ist, um sichtbar zu werden[1]).

Die Erscheinung, daß die Elektrophotophorese durch Überlagerung eines hohen Wechselfeldes geschwächt wird, scheint qualitativ verständlich, da die Gestalt der Feldstärkenabhängigkeit einen derartigen Effekt erwarten läßt[2]).

---

[1]) Wir nehmen für die Rechnung Pk. 53. Dieser erreicht eine Sättigungsgeschwindigkeit von etwa $40 \cdot 10^{-3}$ cm/sec bei einer Feldstärke von etwa 2,5 elst. Einh. Wir machen die Voraussetzung, daß die Elektrophotophorese trägheitslos einsetzt. Wir bringen diesen Pk. in ein Wechselfeld einer Scheitelfeldstärke von 25 elst. Einh. Er wird nun während des größten Teiles einer Halbperiode eine Geschwindigkeit von $40 \cdot 10^{-3}$ cm/sec haben, also in einer Periode unseres Feldes (50 Perioden) etwa $4 \cdot 10^{-4}$ cm zurücklegen. Der Pk. müßte also zu einem Strich von etwa $4 \cdot 10^{-4}$ cm Länge ausgezogen scheinen. Einen derartigen Effekt zu sehen, ist aber mit unseren Hilfsmitteln unmöglich.

[2]) Die durch den Feldstärkenzuwachs in der einen Halbperiode erfolgende Geschwindigkeitszunahme müßte kleiner sein, als die Geschwindigkeitsabnahme in der anderen: die mittlere Geschwindigkeit wird kleiner. Diese Überlegung

Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der elektrischen Feldstärke.

Pk. 39 . .	E	0,294	0,444	0,686	1,410	2,580	4,010			
$v_f = 1{,}299$	v	8,366	11,901	13,901	13,807	14,454	13,713			
Pk. 51 . .	E	0,322	0,655	1,404	3,140	4,778	8,560	12,190	17,937	
$v_f = 4{,}071$	v	18,778	25,715	30,258	31,105	31,578	31,528	31,919	33,817	
Pk. 52 . .	E	0,817	1,399	2,926	4,425	5,596				
$v_f = 6{,}629$	v	12,085	14,629	17,039	17,726	17,078				
Pk. 53 . .	E	0,211	0,429	0,793	1,408	2,625	4,133	5,630	7,006	8,523
$v_f = 4{,}195$	v	16,355	25,728	32,839	37,463	39,392	40,442	40,442	41,435	41,394
	v	16,487	24,506	34,230	37,077	39,392	39,575	39,559	40,261	41,191
	E	10,382	12,045	13,909	17,022					
	v	42,015	42,397	41,268	42,657					
	v	41,353								
Pk. 56 . .	E	0,402	0,909	1,393	2,592	4,096	5,590	6,965	8,482	10,337
$v_f = 2{,}260$	v	10,609	20,147	26,915	34,355	37,717	39,729	40,045	40,085	40,776
	E	11,970	13,835	17,729						
	v	40,475	42,595	41,791						
Pk. 61 . .	E	0,490	0,959	1,907	4,072	6,872	10,208	13,927		
$v_f = 2{,}023$	v	6,439	8,395	12,582	13,371	14,468	15,472	14,834		
Pk. 62 . .	E	0,229	0,456	0,893	1,412	2,003	4,096			
$v_f = 1{,}752$	v	9,797	14,789	18,976	19,666	21,496	22,308			
Pk. 65 . .	E	0,600	1,008	1,410	2,600	5,540	8,384	11,938		
$v_f = 2{,}430$	v	7,199	7,734	11,570	14,252	14,958	15,861	15,922		
Pk. 69 . .	E	0,333	0,520	0,706	1,350	2,490	3,897	6,570	9,745	13,059
$v_f = 3{,}850$	v	9,328	13,025	16,215	19,070	20,902	21,859	22,349	22,782	23,875
Pk. 71 . .	E	0,454	0,672	0,909	1,332	2,466	3,879	6,549	9,703	12,768
$v_f = 2{,}763$	v	7,470	9,037	9,873	11,853	12,253	13,597	13,685	14,382	13,625
Pk. 72 . .	E	0,268	0,515	0,907	1,332	2,457	5,262	7,938	11,539	
$v_f = 3{,}503$	v	8,432	12,781	17,125	18,339	20,438	22,628	22,638	23,833	

Es bedeuten: v_f Fallgeschwindigkeit in 10^{-3} cm/sec.

v Geschwindigkeit der Elektrophotophorese in 10^{-3} cm/sec.

E Feldstärke in elektrostatischen Einheiten.

§ 5. Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse genügen noch nicht zu einer befriedigenden Erklärung der Elektrophotophorese.

Alle Versuche, die Elektrophotophorese aus irgendwelchen, durch eine Ausrichtung der Partikel im elektrischen Felde hervorgerufenen Effekten zu deuten, scheitern an der bei vielen Pk. bestehenden strengen

gilt nicht für den der Untersuchung schwer zugänglichen Bereich, in dem die höchste auftretende Feldstärke noch im unteren, linearen Teil der Feldstärkenkurve bleibt.

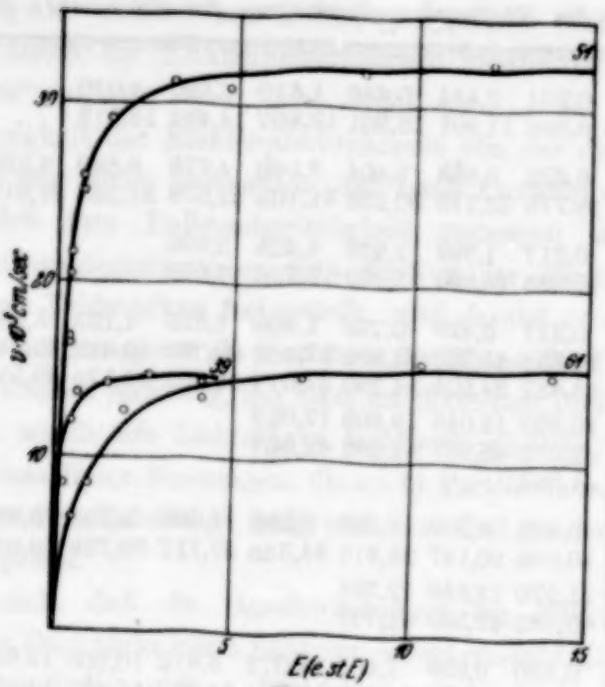

30
20
10
5
10
15
E(e.st.E)
v·10³cm/sec
51
39
61

Fig. 1.

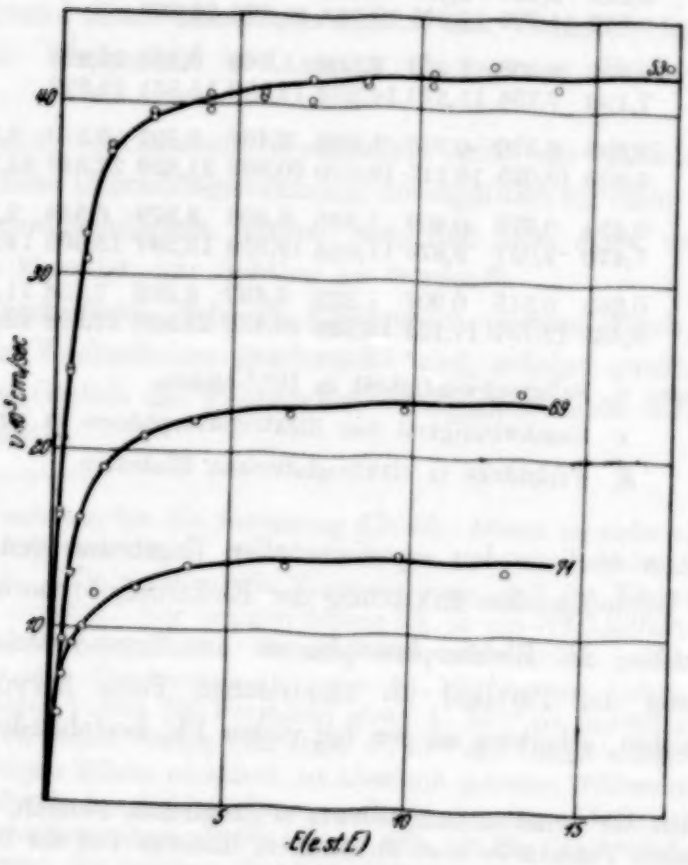

40
30
20
10
5
10
15
E(e.st.E)
v·10³cm/sec
53
69
71

Fig. 2.

Kommutierbarkeit der Elektrophotophorese mit dem elektrischen Felde. Ausrichtungserscheinungen müßten von der Feldrichtung unabhängig sein.

Sehr wichtig für eine weitere Ausdeutung wäre es, die Abhängigkeit vom Gasdruck und eventuell von der Natur des Gases zu kennen. Es könnte dann wenigstens entschieden werden, ob wir es mit einer radiometerartigen Kraft zu tun haben. [Ein Deutungsversuch auf einer derartigen Basis wurde schon unternommen[1]).]

Ferner wäre noch die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität und auch von der Wellenlänge des Lichtes festzustellen.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, Mai 1931.

---

[1]) F. Ehrenhaft, M. Reiss u. E. Wasser, ZS. f. Phys. **35**, 1, 1931, Nr. 1/4.

Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.

Über die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität und vom Gasdruck.

Von **Erika Wilflinger** in Wien.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1931.)

Es wurde die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von Lichtintensität und vom Gasdruck untersucht. Die elektrophotophoretische Kraft wächst im untersuchten Bereich proportional mit der Lichtintensität. Sie weist ferner in einem bestimmten Druckgebiet ein Maximum auf; dieses liegt bei vielen Pk. zwischen 300 und 400 mm Hg, bei einigen über Atmosphärendruck. Die zu einer Messung verwendete Feldstärke scheint keinen Einfluß auf die Lage des Maximums zu haben. Der Höchstwert der photophoretischen Kraft tritt im allgemeinen bei einem anderen Druck auf, wie der der elektrophotophoretischen.

§ 1. Die in der vorangehenden Abhandlung beschriebene Untersuchung über Elektrophotophorese[1]) findet hier ihre Fortsetzung und Ergänzung insbesondere in bezug auf die bereits in Aussicht gestellte Frage nach der Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft von der Lichtintensität und vom Druck des den Probekörper umgebenden Gases.

Als Versuchssubstanz wurde von den vielen bereits qualitativ untersuchten Materialien, die Elektrophotophorese zeigen, für diese Arbeit Tellur bevorzugt. Es ist selbst bei tiefen Drucken massekonstant und weist schon bei geringen Feldstärken merkliche Elektrophotophorese auf. Hohe Feldstärken, wie sie z. B. von Selen benötigt werden, konnten nicht verwendet werden, da bei tiefen Gasdrucken die Gefahr der elektrischen Überschläge eine größere ist.

§ 2. Beschreibung der Apparatur. Zu den Versuchen wurde eine dieser Arbeit angepaßte Ehrenhaftsche Apparatur benutzt; dieselbe ist bereits vielfach erörtert worden. Es sei daher hier nur der verwendete Pumpkondensator und die optische Anlage beschrieben.

a) Der Pumpkondensator. Fig. 1 stellt den Kondensator dar. Das Gehäuse ist aus Ebonit gedreht, der Beobachtungsraum auf ein Minimum an Volumen heruntergedrückt. Die Platten haben einen Durchmesser von 8 mm. Sie sind innen hohl Aus jedem Hohlraum führen vier Bohrungen, $d = 8$ mm, in die Beobachtungskammer. Die obere Platte enthält zur

[1]) P. Selner, ZS. f. Phys. **71**, 658, 1931.

leichteren Zentrierung der Pk. einen Ringschnitt[1]). In die Plattenhohlräume sind von außen die Gasleitungen und der Pumpweg eingeführt, so daß die Probekörperzuführung und die Evakuierung durch die Hohlräume erfolgt. Gaszu- und -ableitung sind durch eine Glaskapillare verbunden, von der über einen Hahn die Verbindung zur Pumpanlage wegführt. Die Glaskapillare und die kleinen Bohrungen in den Platten ermöglichten es, in sehr kurzer Zeit ohne merkliche Störungen im Beobachtungsraum zu evakuieren. Ein ähnlicher Kondensator wurde schon von F. Ehrenhaft und D. K. Konstantinowsky[2]) konstruiert.

Es war möglich, an die Platten des Kondensators eine kommutierbare, beliebig veränderliche, genau zu messende Gleichspannung bis etwa 1500 Volt zu legen.

Die Pk. wurden in einem Quarzröhrchen durch Verdampfen erzeugt und in sorgfältig gereinigtem Stickstoff suspendiert. Das Gas hierzu wurde einer Stahlbombe entnommen und von hier über eine Gasreinigungsanlage geführt.

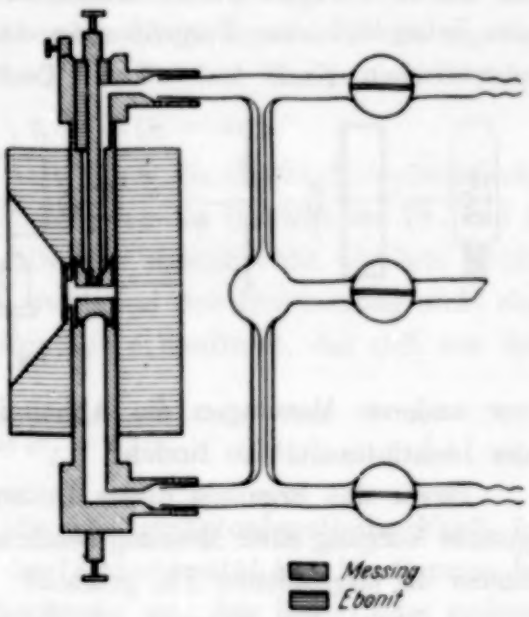


Fig. 1.

b) Optische Anlage. Als Lichtquellen dienten Kinolampen (15 V, 48 Amp.). Sie gewähren den Vorteil, einen stabilen Strahl zu geben und während einer Messung konstant zu bleiben.

Fig. 2 zeigt die optische Anordnung. Sie ist symmetrisch zum Kondensator.

1 ist eine Sammellinse, $f = 8$ cm; sie entwirft auf der Irisblende 2 ein Bild der Lampe. Mit Hilfe dieser Irisblende wird das Licht, das nicht vom Glühfaden direkt kommt, abgeschirmt, da frühere Versuche ergaben, daß das vom Aufbau der Lampe reflektierte Licht im Kondensator störende Nebenstrahlen erzeugt. 3 ist eine elektromagnetisch zu betätigende Blende, die gestattet, das Licht gänzlich abzuschirmen. 4 ist ein Beleuchtungsobjektiv, Reichert 2 (Ap. 0,20).

---

[1]) H. Fletcher, Phys. Rev. **4**, 440, 1914.
[2]) F. Ehrenhaft u. D. K. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920.

Der Strahl verlief im ganzen Blickfeld fast parallel, so daß für die Messungen der Elektrophotophorese im starken Licht ein großer Spielraum gegeben war.

Beobachtet wurde durch ein horizontal gelagertes Mikroskop senkrecht zur Beleuchtungsrichtung (Objektiv Reichert 3, Ap. 0,30, Okular 3).

§ 3. Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität. Bei Beobachtung der Elektrophotophorese konnte man immer wieder bei Lichtintensitätsschwankungen, die durch die Inkonstanz des Stromes, der für die Lampen benutzt wurde, entstanden, je nach Zu- oder Abnahme der Intensität eine Vergrößerung oder Verkleinerung der elektrophotophoretischen Kraft feststellen. Deshalb schien es eine Notwendigkeit,

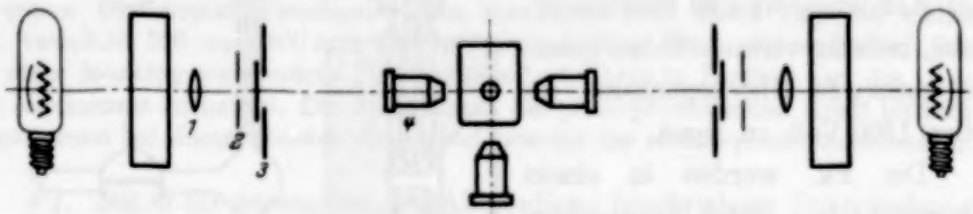


Fig. 2.

vor anderen Messungen die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität zu finden.

Bevor das Ergebnis dieser Untersuchungen diskutiert wird, soll der genaue Vorgang einer Messung beschrieben werden; die Messungen wurden immer an ungeladenen Pk. gemacht.

a) Gang einer Messung. 1. Es wurden die Amperemeter der Glühlampen sorgfältig auf gleiche Werte gestellt.

2. Das Licht wurde einmal von rechts, dann von links abgeblendet und jedesmal wurden Probesteigzeiten gemessen und die Stromstärken der Glühlampen so lange reguliert, bis die Zeiten bei Belichtung mit jeder der beiden Lampen übereinstimmten. Es erwies sich also der Pk. selbst als das empfindlichste Bolometer, um die beiden Strahlen abzugleichen. Die Stromstärken beider Lampen wurden protokolliert und während einer Messung konstant gehalten.

3. *Eigentliche Messung:*

a) freie Fallzeit,

b) Steigzeit bei starker Beleuchtung mit der rechten Lampe,

c) Steigzeit bei starker Beleuchtung mit der linken Lampe,

d) Steigzeit bei starker Beleuchtung mit beiden Lampen.

Von jeder Meßart wurden 20 Zeiten mit elektromagnetisch betätigter Stoppuhr gemessen und aus diesen die Mittel gerechnet. Die Messungen

wurden für alle drei Beleuchtungsverhältnisse immer genau in der Mitte des Kondensators gemacht, so daß bei abwechselnder Beleuchtung von rechts und links gleiche und bei Beleuchtung mit beiden Lampen doppelte Lichtintensität war.

Zu diesen Untersuchungen war es notwendig, Pk. mit schwacher Photophorese zu nehmen, damit die Richtung der Bewegung nicht allzusehr von der Senkrechten abwich.

b) Ergebnisse der Messung. Die Bewegung der Pk. erfolgte im widerstehenden Mittel; in diesem ist bekanntlich der Quotient zwischen Geschwindigkeit und der sie verursachenden Kraft konstant. Es ergeben sich folgende Gleichungen:

$$v_f = mg \cdot B, \quad v_s = B\,(K - mg).$$

v_f ist die Fallgeschwindigkeit im Schwerefeld, v_s die elektrophotophoretische Steiggeschwindigkeit, B die Beweglichkeit, mg das Gewicht des Pk. und K die elektrophotophoretische Kraft. Da hier zunächst die absolute Größe der Kraft nicht von Bedeutung war, wurde auf ihre Bestimmung nicht eingegangen, sondern nur das Verhältnis K/mg bestimmt, das sich aus den gemessenen Geschwindigkeiten zu

$$K/mg = (v_f + v_s)/v_f$$

ergibt.

Die Messungen ergaben, daß die elektrophotophoretische Kraft im untersuchten Bereich proportional der Lichtintensität ist. Die Summe der beiden Kräfte, die jeweils bei Beleuchtung mit der linken oder rechten Lampe auftreten, ist gleich der Kraft bei beiderseitiger Beleuchtung.

Dieses Ergebnis ist hier durch folgende Meßresultate in Tabelle 1 zahlenmäßig festgelegt. In dieser Tabelle gibt Spalte 1 die fortlaufende Nummer der beobachteten Pk., Spalte 2 die Größe der elektrophotophoretischen Kraft bei Beleuchtung mit der linken Lampe, Spalte 3 die Größe der Kraft bei Beleuchtung mit der rechten Lampe, Spalte 4 die Summe dieser beiden Werte, Spalte 5 die Größe der Kraft bei beiderseitiger Beleuchtung.

Tabelle 1.

Pk.	K/mg linke Lampe	K/mg rechte Lampe	Summe $K/mg_l + K/mg_r$	K/mg beide Lampen
59	2,525	2,534	5,059	5,037
60	2,767	2,765	5,532	5,476
63	3,170	3,319	6,489	6,411
64	3,770	3,841	7,611	7,207
65	3,938	4,225	8,163	8,122

§ 4. Abhängigkeit der Elektrophotophorese vom Gasdruck. Die experimentellen Untersuchungen der Elektrophotophorese waren bis jetzt alle bei Atmosphärendruck ausgeführt worden. Gewisse Erfahrungen bei Normaldruck ermöglichten es, die Messungen bei Unterdruck zu machen.

Die Beobachtungen wurden auch hier immer an ungeladenen Pk. durchgeführt, da durch das Zusammenwirken zweier Kräfte geladene Pk. zu große Geschwindigkeiten erreichen würden, als daß die Messungen mit genügender Genauigkeit gemacht werden könnten. Außerdem besitzen ungeladene Pk., die Elektrophotophorese aufweisen, die Eigenschaft, unter dem Einfluß des elektrischen Feldes am oberen Rande des Lichtstrahles stehenzubleiben. Dieser günstige Umstand ermöglicht es, Pk. auch bei großen Geschwindigkeiten, wie sie bei tiefen Drucken vorkommen, im Blickfeld zu halten.

Einige Vorversuche über die Abhängigkeit der Elektrophotophorese vom Gasdruck zeigten eine Schwächung dieser bei tiefem Druck an; deshalb war man bemüht, schon bei Beginn einer Messung, also bei Atmosphärendruck, einen Höchstwert der Kraft zu erreichen. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ergaben die Messungen von P. Selner einen Sättigungswert der elektrophotophoretischen Kraft bei einer bestimmten Höhe der Feldstärke.

Außerdem wußte man, daß die Kraft proportional der Lichtintensität wächst, weshalb die Lampen während einer Messung konstant auf ihrem Höchstwert gehalten wurden.

Der Gang einer Messung war folgender:

Aus dem Schwarm von Pk., der nach Erhitzen des Tellurs mit Hilfe eines Gasstromes in den Kondensator einströmte, wurde ein ungeladenes Teilchen isoliert und die dazugehörige „Sättigungsspannung" gesucht, d. h. die Spannung, deren Überschreitung keine merkliche Geschwindigkeitserhöhung hervorrief. Diese Spannung blieb dann konstant für die Dauer einer Messung. Druck und Temperatur wurden genau abgelesen und protokolliert. Dann wurden bei je einem Gasdruck 20 Steig- und ebenso viele freie Fallzeiten abwechselnd gestoppt.

Bei Auftragen der Fallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der freien Weglänge l erhielt man die schon von früheren Arbeiten bekannten Kurven. Die Fallgeschwindigkeit nimmt mit der Weglänge zu, da die Beweglichkeit größer wird.

Die Geschwindigkeit der Elektrophotophorese des Teilchens nahm zu mit der freien Weglänge, nicht aber die elektrophotophoretische Kraft. Diese nimmt nicht monoton mit dem Druck zu oder ab, sondern erreicht

bei einem bestimmten Gasdruck ein Maximum. Die Fig. 3a, b, c zeigen die Größe K/mg als Funktion des Druckes.

Einige Pk. weisen ein scheinbares Maximum bei Atmosphärendruck auf, doch könnte dieses auch bei einem höheren Druck liegen. Nach 200 mm Gasdruck nimmt die Kraft rapid ab und ist meistens schon vor Erreichen des Wasserstrahlvakuums dem Gewicht des Teilchens gleich, so daß der Pk. bei weiterem Evakuieren fällt und eine Messung der Elektrophotophorese bei Gasdrucken unter 12 mm Hg unmöglich wird.

Aus der Größe der Pk. auf die Lage der Maxima zu schließen, ist bei dem hier verwendeten Material nicht möglich. Tellur tritt meistens nicht in Kugelform auf, sondern in Kristallen oder kristallinischen Formen,

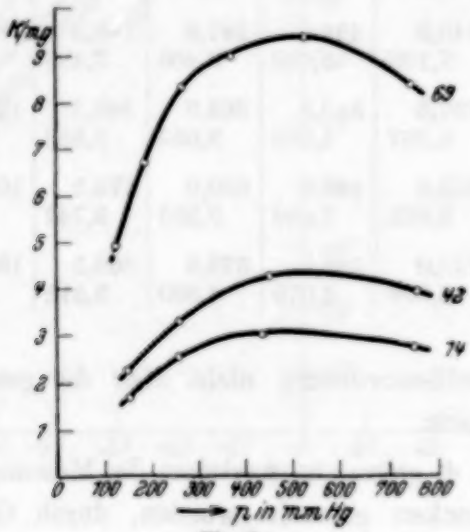


Fig. 3a.

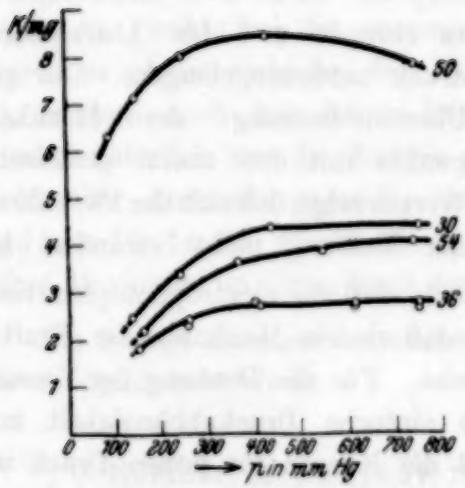


Fig. 3b.

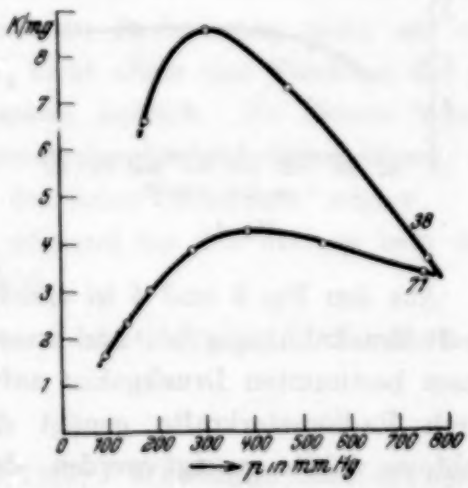


Fig. 3c.

Tabelle 2.

Pk. 14	p mm Hg	752,0	434,0	256,5	154,0			
	K/mg	2,756	3,146	2,555	1,701			
Pk. 42	p mm Hg	754,5	446,5	255,5	145,5			
	K/mg	4,031	4,085	3,378	2,239			
Pk. 69	p mm Hg	746,5	524,0	368,0	260,5	183,0	122,0	
	K/mg	8,305	9,316	8,884	8,236	6,615	4,835	
Pk. 30	p mm Hg	749,0	436,5	241,5	136,5			
	K/mg	4,509	4,300	3,500	2,537			
Pk. 36	p mm Hg	755,5	614,0	407,0	259,0	148,0		
	K/mg	2,681	2,728	2,668	2,405	1,587		
	p mm Hg	252,5	399,5	610,0	749,0			
	K/mg	2,368	2,727	2,664	2,658			
Pk. 50	p mm Hg	745,5	428,0	247,0	148,5	88,5		
	K/mg	7,108	8,399	8,406	7,499	6,209		
Pk. 54	p mm Hg	737,5	545,5	363,0	246,0	161,0		
	K/mg	3,957	4,065	3,663	2,858	2,217		
Pk. 38	p mm Hg	753,5	460,5	290,0	173,5	106,5		
	K/mg	3,821	7,684	8,263	6,747	4,341		
Pk. 71	p mm Hg	742,0	533,5	379,5	263,5	181,5	133,0	90,5
	K/mg	3,509	4,079	4,390	3,915	3,044	2,367	1,662

weshalb nur die Größenordnung, nicht aber die genaue Größe der Pk. bestimmt werden kann.

Bei Pk. 36, Fig. 4, gelang es, nachdem die Messungen erst bei den verschiedenen Unterdrucken gemacht wurden, durch Gaseinlaß wieder die erst gemessenen Drucke zu erreichen, bei jedem wieder Fall- und Steigzeiten zu stoppen und bis Atmosphärendruck zurückzugelangen. Die gute Übereinstimmung der Rückkehrpunkte mit den zuerst gemessenen Werten zeigt, daß sich der Pk. während der Messung nicht verändert hat.

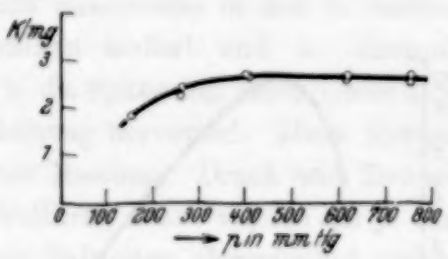


Fig. 4.

Aus den Fig. 3 und 4 ist ersichtlich, daß die elektrophotophoretische Kraft druckabhängig ist, und zwar, daß sie ein Maximum der Kraft in einem bestimmten Druckgebiet aufweist. Für die Deutung der Versuche durch Radiometerkräfte genügt die einfache Druckabhängigkeit noch nicht, es müßte gezeigt werden, daß die Kurven für hohen Druck umgekehrt proportional, für tiefen Druck proportional p gehen.

Um zu sehen, ob sich die hier dargestellten Kurven auf eine reduzieren lassen, wurde der Versuch gemacht, K/K_0 als Funktion von $\log p/p_0$ aufzutragen. Dabei bedeutet K_0 die Größe der Maximalkraft, p_0 den Druck, bei dem das Maximum auftritt. Die photophoretischen und radiometrischen Kurven, wie sie aus anderen Arbeiten[1]) bekannt sind, zeigen eine symmetrische Glockenkurve. In unserem Falle ist der allgemeine Verlauf der

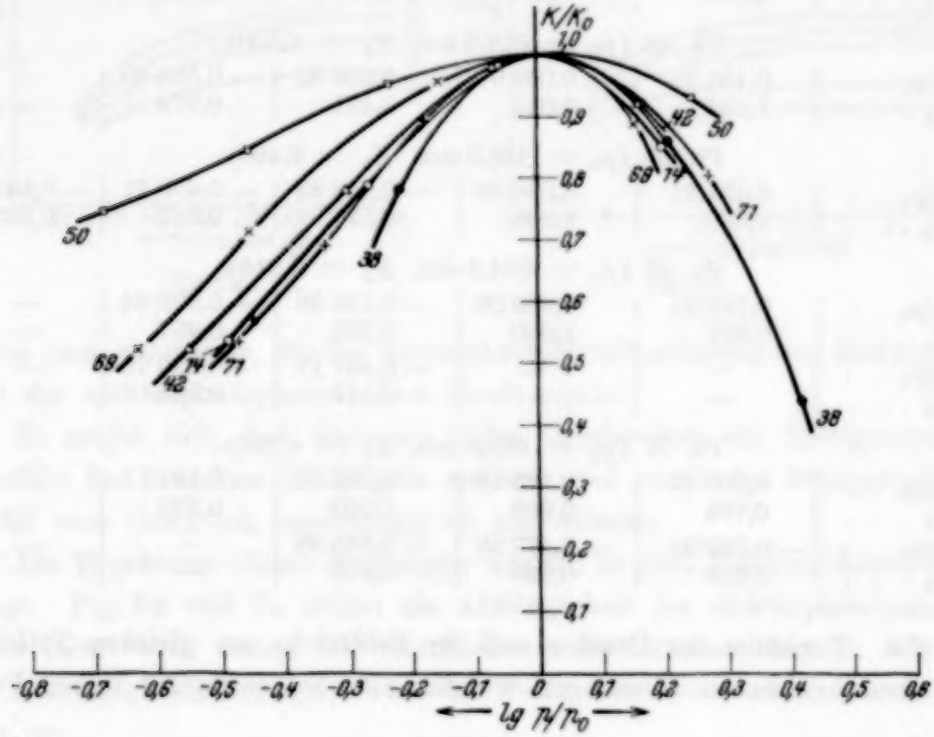


Fig. 5.

Kurven der einzelnen Teilchen auch annähernd der radiometrische, jedoch liegen die Punkte bei der vorgenommenen Reduzierung nicht auf einer Kurve, es scheint vielmehr, daß K/K_0 nicht allein eine Funktion des p/p_0 ist, sondern noch irgendeinen Parameter enthält. Zu diesem Versuch wurden natürlich nur die Kurven genommen, die im tiefen Druck, also nicht über Atmosphärendruck, ein deutliches Maximum zeigten. Das sind also Pk. 14, 38, 42, 50, 69, 71, während bei den übrigen kein deutliches Maximum im Unterdruck auftritt.

Fig. 5 zeigt die eben besprochene reduzierte Kurve, in Tabelle 8 sind die dazugehörigen Werte.

---

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **37**, 179, 1926; J. Mattauch, Ann. d. Phys. **85**, 967, 1928.

Tabelle 3.

Pk. 14 (p_0 = 480,0 mm, K_0 = 3,200).					
$\log p/p_0$ . .	0,195 07	— 0,043 83	— 0,272 46	— 0,493 49	—
K/K_0 . . .	0,858	0,988	0,785 5	0,533	—
Pk. 38 (p_0 = 290,0 mm, K_0 = 8,612).					
$\log p/p_0$ . .	0,414 64	0,200 85	0,000 00	— 0,223 30	—
K/K_0 . . .	2,598	1,588	1,000	0,598	—
Pk. 42 (p_0 = 520,0 mm, K_0 = 4,300).					
$\log p/p_0$ . .	0,156 55	— 0,066 01	— 0,308 92	— 0,554 40	—
K/K_0 . . .	1,434	0,859	0,491	0,279	—
Pk. 50 (p_0 = 428,0 mm, K_0 = 8,460).					
$\log p/p_0$ . .	0,421 01	0,000 00	— 0,238 82	— 0,459 71	— 0,684 50
K/K_0 . . .	0,930	1,000	0,577	0,347	0,207
Pk. 69 (p_0 = 524,0 mm, K_0 = 9,316).					
$\log p/p_0$ . .	0,153 81	0,000 00	— 0,153 66	— 0,303 64	—
K/K_0 . . .	0,891	1,000	0,702	0,497	—
$\log p/p_0$ . .	—	—	— 0,457 17	— 0,630 78	—
K/K_0 . . .	—	—	0,349	0,234	—
Pk. 71 (p_0 = 400,0 mm, K_0 = 4,390).					
$\log p/p_0$ . .	0,268 34	0,125 16	— 0,022 73	— 0,181 11	—
K/K_0 . . .	0,799	0,929	1,000	0,892	—
$\log p/p_0$ . .	— 0,342 94	— 0,477 56	— 0,645 89	—	—
K/K_0 . . .	0,693	0,539	0,379	—	—

§ 5. Variation des Druckes und der Feldstärke am gleichen Teilchen. Die oben erwähnten Messungen wurden alle bei genügend hoher Feld-

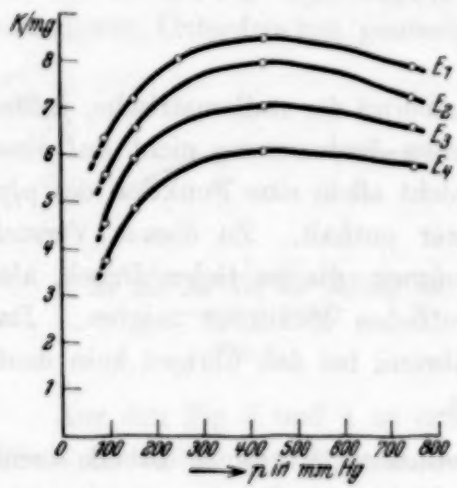


Fig. 6a.

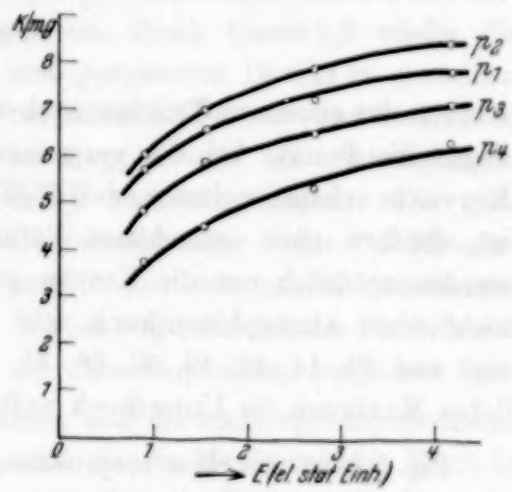


Fig. 6b.

stärke gemacht, so daß man annehmen konnte, den bei Atmosphärendruck erreichbaren „Sättigungswert" der elektrophotophoretischen Kraft er-

halten zu haben. Nun schien es interessant, die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Feldstärke auch bei tieferen Drucken festzustellen.

Solche Messungen wurden an Pk. 50 und 54 gemacht. Es wurde bei jedem Gasdruck die Geschwindigkeit der Elektrophotophorese bei vier verschiedenen elektrischen Feldstärken gemessen. Als höchste Feldstärke

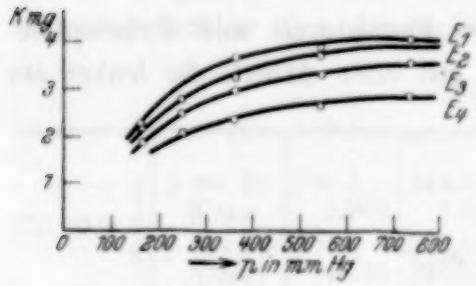


Fig. 7a.

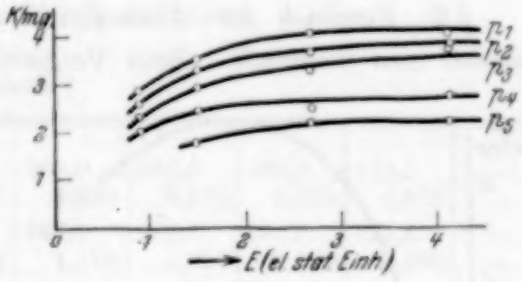


Fig. 7b.

wurde jene genommen, die bei Atmosphärendruck beiläufig den Sättigungswert der elektrophotophoretischen Kraft ergab.

Es zeigte sich, daß auch bei tiefen Gasdrucken der Sättigungswert ungefähr bei derselben Feldstärke auftritt, daß somit die Sättigungsfeldstärke vom Gasdruck unabhängig zu sein scheint.

Die Ergebnisse dieser Messungen wurden in zwei Kurvenscharen festgelegt. Fig. 6a und 7a zeigen die Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft vom Druck bei verschiedenen Feldstärken, Fig. 7b und 8b die Abhängigkeit der Kraft von der Feldstärke bei verschiedenen Gasdrucken.

Tabelle 4.

Pk. 50		Feldstärke in elst. Einh.			
		4,172	2,703	1,507	0,898
Drucke in mm Hg	745,5	7,108	6,521	5,962	5,210
	428,0	8,399	7,893	6,961	5,986
	247,0	8,406	8,399	6,584	4,982
	148,5	7,499	6,826	6,164	5,055
	88,5	6,209	5,228	4,457	3,682

Pk. 54		Feldstärke in elst. Einh.			
		4,121	2,657	1,479	0,883
Drucke in mm Hg	737,5	3,957	3,939	3,466	2,828
	545,5	4,065	3,913	3,491	2,766
	363,0	3,663	3,229	2,912	2,306
	246,0	2,858	2,575	2,554	2,113
	161,0	2,217	2,120	1,830	—

Die Kurven jeder Schar liegen gleichlaufend.

Tabelle 4 gibt die Zahlenwerte an. Die Größen K/mg sind in den doppelt umrandeten Feldern. Zu jedem Wert von K/mg gehört der in derselben Reihe und ersten Kolonne stehende Wert des Gasdruckes und der in derselben Kolonne und ersten Reihe stehende Wert der elektrischen Feldstärke.

§ 6. Vergleich der Abhängigkeit der Photophorese und Elektrophotophorese vom Gasdruck. Zum Vergleich mit einer Arbeit, die früher am

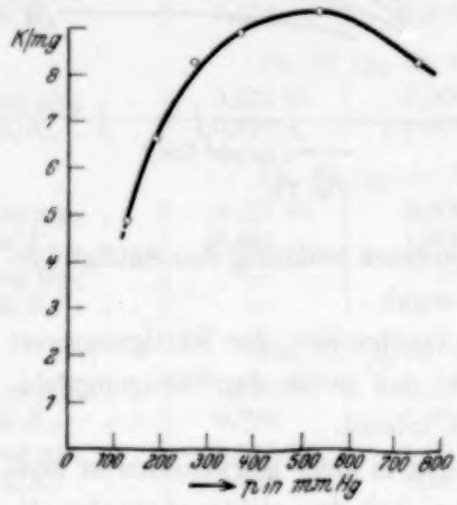


Fig. 8a.

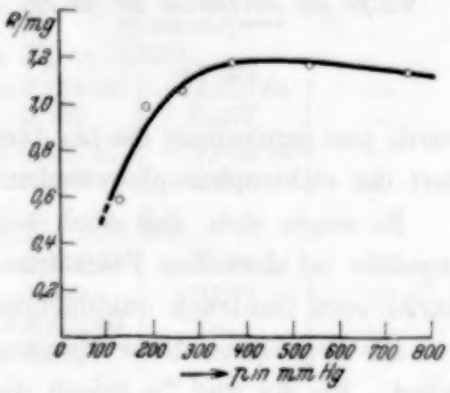


Fig. 8b.

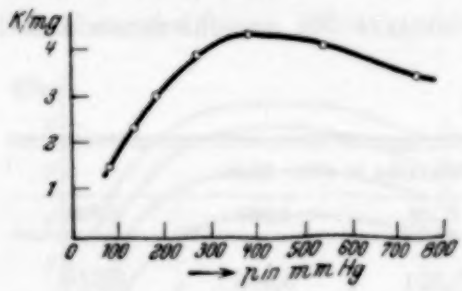


Fig. 9a.

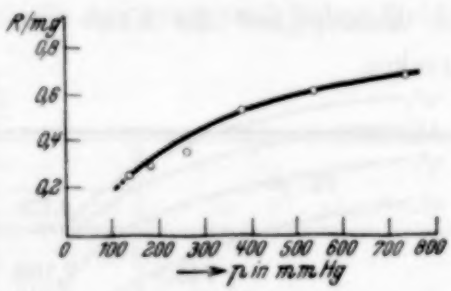


Fig. 9b.

selben Institut von J. Mattauch[1]) durchgeführt wurde, wurde in dieser Arbeit bei zwei Pk. neben der Abhängigkeit der Elektrophotophorese auch die der Photophorese vom Gasdruck gemessen, und zwar an Pk. 69 und 71.

Es ergaben sich die schon bekannten Kurven für R/mg (Fig. 8a, b, 9a, b). Ein Vergleich der beiden Kurven R/mg und K/mg als Funktion des Druckes läßt sehen, daß die Maxima der Elektrophotophorese und

[1]) J. Mattauch, Ann. d. Phys. (4) **85**, 967, 1928.

der Photophorese bei demselben Pk. *nicht* beim gleichen Gasdruck auftreten, sondern daß sie unabhängig voneinander sind.

Pk. 69 (Fig. 8a, b) weist ein Maximum der elektrophotophoretischen Kraft bei etwa 500 mm Hg, der photophoretischen Kraft zwischen 300 und 400 mm Hg auf. Bei Pk. 71 (Fig. 9a, b) hingegen liegt das Maximum der Elektrophotophorese bei etwa 400 mm Hg, während das der Photophorese scheinbar über Atmosphärendruck auftritt.

Tabelle 5.

Pk. 69 [1]	p mm Hg	746,5	524,0	368,0	260,5	183,0	122,5	—
	K/mg	8,305	9,316	8,884	8,236	6,615	4,835	—
	p mm Hg	751,5	529,5	367,0	261,5	181,5	125,5	—
	R/mg	1,133	1,159	1,178	1,059	0,988	0,586	—
Pk. 71 [2]	p mm Hg	742,0	533,5	379,5	263,5	181,5	133,0	90,5
	K/mg	3,509	4,079	4,390	3,915	3,044	2,367	1,662
	R/mg	0,678	0,599	0,536	0,356	0,293	0,254	—

§ 7. Für weitere Untersuchungen wäre die absolute Größenbestimmung der Elektrophotophorese und ihre Abhängigkeit vom hohen Gasdruck von Wichtigkeit.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, Mai 1931.

[1]) Der Pk. wurde wieder auf Atmosphärendruck zurückgebracht, mit Radium aufgeladen und die Messungen der Photophorese am geladenen Pk. ausgeführt, weil er im geladenen Zustand leichter auszuschweben ist.

[2]) Bei diesem Pk. wurde Photophorese und Elektrophotophorese zur gleichen Zeit bei einem Druck gemessen.

Absorptionsspektren einiger Quecksilber- und Kadmiumhalogenide im Dampfzustand.

Von **K. Butkow** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1931.)

Es werden die Absorptionsspektren der HgJ_2-, CdJ_2- und $HgBr_2$-Dämpfe für den Spektralbereich von 7000 bis 1950 Å untersucht. — Die ermittelten Absorptionsmaxima im kurzwelligen, ultravioletten Gebiet sind mit verschiedenartigen Typen der Dissoziation der Moleküle verbunden. Der Vergleich der untersuchten Dampfspektren mit den entsprechenden Lösungsspektren weist auf die Ähnlichkeit dieser Spektren hin, mit dem Unterschied, daß das Fehlen des Einflusses des Lösungsmittels im Dampfspektrum eine größere Menge von Maximas zu ermitteln gestattet, als im Lösungsspektrum.

1. Einleitung. Die Untersuchung der Absorptionsspektren der HgJ_2-, CdJ_2- und $HgBr_2$-Dämpfe ist von Interesse, weil die Absorptionsspektren dieser Salze in den Lösungen[1]) und die Emissionsspektren im Entladungsrohr[2]) bekannt sind.

Während die wässerigen sowie auch die Alkohollösungen der Alkalihalogenide nur ein Ionenabsorptionsspektrum[3]) haben (für das Jodion z. B. sind die Banden 2262 und 1935 Å mit dem gleichen Extinktionskoeffizienten charakteristisch), hat das Absorptionsspektrum CdJ_2 im Methanol, je nach der Konzentration der Lösung, entweder das Spektrum des Jodions oder sein individuelles Absorptionsspektrum des Moleküls CdJ_2 (E. Lederle l. c.).

Die für die bezeichneten Molekülspektren HgJ_2, CdJ_2 und $HgBr_2$ charakteristischen Absorptionsmaxima liegen im kurzwelligen ultravioletten Gebiet.

Bisher sind die Absorptionsspektren dieser Verbindungen im Dampfzustande nur im langwelligen ultravioletten Gebiet untersucht und es ist die Grenze der kontinuierlichen Spektren von der langwelligen Seite annähernd bei 4200 Å (HgJ_2)[4]), 3500 Å ($HgBr_2$)[5]) und 3800 Å (CdJ_2)[6]) gefunden worden. Für den auf diese Weise ausgeführten Vergleich der

---

[1]) H. Ley, ZS. f. angew. Chem. **41**, 845, 1928; G. Scheibe, ZS. f. Elektrochem. **34**, 497, 1928; Ekbert Lederle, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 121, 1931.

[2]) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **2**, 46, 1929.

[3]) J. Franck u. G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 22, 1928; G. Scheibe, ebenda (B) **5**, 355, 1929 und l. c.; Ekbert Lederle, l. c.

[4]) H. Ley, l. c.; vgl. auch V. Kondratjew, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 470, 1931.

[5]) Gerhard Jung u. Werner Ziegler, ebenda (B) **10**, 86, 1930.

[6]) E. J. Evans, Phil. Mag. **31**, 55, 1916.

Absorptionsspektren der Lösungen mit denjenigen der Dämpfe ist es notwendig, die letzteren im kurzwelligen ultravioletten Gebiet zu erforschen. Diese Untersuchung kann uns außerdem Hinweise auf die Art der chemischen Bindung im Dampfzustande geben.

2. Apparatur. Die Absorptionsspektren der HgJ_2-, CdJ_2- und $HgBr_2$-Dämpfe wurden für den Spektralbereich von 7000 bis 1950 Å untersucht.

Die Salze befanden sich in 30 cm langen Quarzgefäßen, welche aus Röhren mit einem Durchmesser von 2 cm angefertigt waren.

Nach Destillation der Salze im Vakuum wurden die Quarzgefäße mit den in ihnen enthaltenen Salzen abgeschmolzen und in einem elektrischen Widerstandsofen von 50 cm Länge untergebracht.

Als Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum dienten eine Wasserstoff- oder eine Wolframpunktlampe.

Nach Durchgang des von der Lichtquelle ausgesandten Lichtes durch die Quarzlinse passierte es ein Gefäß mit Salzdämpfen, worauf es von einer zweiten Quarzlinse auf dem Spalt des Spektrographen gesammelt wurde. Es wurde der große Spektrograph von Schmidt & Haensch mit einer Dispersion von 7,4, 4,8 und 3,1 Å/mm in den entsprechenden Gebieten 2500, 2300 und 2000 Å verwandt. Für die Untersuchung des kurzwelligsten Teiles des Spektrums wurde der kleine Quarzspektrograph von Hilger mit einer Dispersion von 9,6 Å/mm im Gebiet von 2000 Å benutzt.

Die Spaltbreite betrug 0,01 mm. Das Eisenbogenspektrum und die Funkenspektren des Zinks und des Aluminiums stellten das Vergleichsspektrum dar.

3. Das Absorptionsspektrum des HgJ_2*-Dampfes.* Der Druck des gesättigten Dampfes änderte sich von 0,01 mm Hg bis 1,3 Atm. Das Absorptionsspektrum erwies sich als ein kontinuierliches mit drei scharf ausgeprägten Absorptionsmaximis. Außerdem konnte man die Spektrallinie Hg 2537 Å beobachten.

Es sind folgende kontinuierliche Absorptionsmaxima festgestellt worden: das erste bei 2680 Å, das zweite bei 2240 Å und das dritte bei 2080 Å. Das intensivere Maximum 2240 Å macht sich schon bei einem Druck von 0,015 mm geltend, sodann zeigt sich bei einer Vergrößerung des Druckes das Maximum von 2080 Å und endlich das Maximum von 2680 Å. Gleichzeitig mit dem Eintreten des dritten Maximums beginnt, von der Grenze der Untersuchung (1950 Å) ausgehend, eine kontinuierliche Absorption, welche sich nach der langwelligen Seite hin verbreitert und bei einer Erhöhung des Druckes mit dem Maximum 2080 Å ineinander-

fließt. Fig. 2 zeigt die allmähliche Erweiterung der Grenzen der Absorptionsmaxima bei einer Vergrößerung des Druckes (und folglich der Konzentration). Die Abszissenachse entspricht den Wellenzahlen (ν) der in Volt

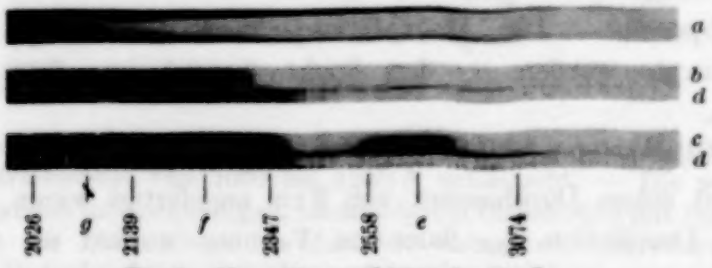


Fig. 1. Absorptionsspektrum des HgJ_2.
a Kontinuierliches Emmissionsspektrum der Wasserstofflampe.
b Absorptionsspektrum bei einem Dampfdruck $p = 0{,}1$ mm Hg.
c Dasselbe bei $p = 0{,}4$ mm Hg.
d Zinkvergleichsspektrum.
e Erstes Absorptionsmaximum bei 2680 Å.
f, *g* Zweites und drittes Maximum bzw. bei 2240 und 2080 Å.

ausgedrückten Grenzen der Absorptionsmaxima, die Ordinatenachse den dekadischen Logarithmen der Dampfkonzentration (C). Fig. 2 zeigt, daß der Extinktionskoeffizient beim zweiten Maximum den des ersten etwa um das Vierfache übertrifft. Die Entfernung zwischen dem ersten und dem zweiten Maximum beträgt 0,91 Volt.

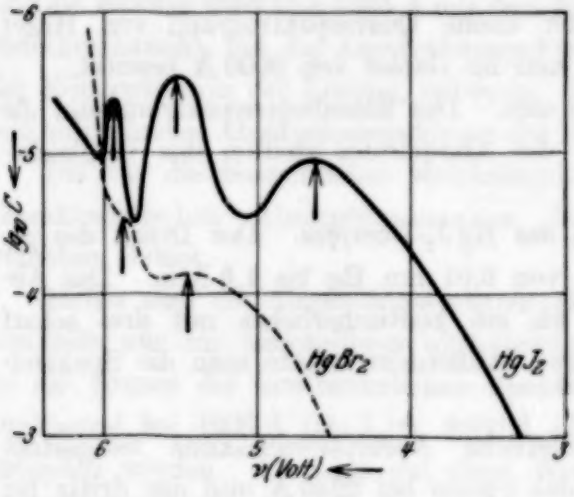


Fig. 2.

Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur (und des Druckes) wird die Grenze des Maximums 2680 nach der langwelligen Seite hin verschoben und erreicht 4400 Å bei einem Druck von 1,8 Atm. (61,6 kcal/Mol). Die allmähliche Verschiebung der Grenze zeigt Fig. 3.

Die Untersuchungen von Jung und Ziegler[1]), sowie auch von Sponer[2]) gestatten anzunehmen, daß es sich bei den Dämpfen der zweiwertigen Haloidverbindungen des Quecksilbers um ein Molekül $Hg X_2$ (X = Halogen) handelt, welches bei der thermischen Dissoziation keine bemerkbare Menge einwertiger Salze ergibt.

[1]) Gerhard Jung u. Werner Ziegler, ZS. f. phys. Chem. (A) **150**, 139, 1930.
[2]) H. Sponer, ebenda (B) **11**, 425, 1931.

Das von Kondratjew (l. c.) im sichtbaren Gebiet im *ungesättigten* Dampf beobachtete, sehr schwache Absorptionsmaximum, dessen Grenzen nicht genau festzustellen waren, ist bei unserer Untersuchung nicht beobachtet worden.

4. Absorptionsspektrum des CdJ_2*-Dampfes.* Der Druck des gesättigten Dampfes änderte sich von 0,01 mm bis 300 mm, was der Veränderung der Temperatur von 315 bis 670° C entsprach.

Ebenso wie beim HgJ_2-Dampf, so ist auch das Absorptionsspektrum des CdJ_2-Dampfes ein drei Absorptionsmaxima aufweisendes, kontinuierliches Spektrum. Diese Maxima liegen bei 2610, 2205 und 2075 Å.

Das Absorptionsspektrum entwickelt sich entsprechend der Konzentration des Dampfes auf folgende Weise: Die Absorption beginnt bei 1950 Å, dehnt sich allmählich nach der roten Seite aus, wobei sich, eins nach dem anderen, das Maximum 2075, darauf 2205 und zuletzt 2610 bemerkbar machen. Auf diese Weise ist die Aufeinanderfolge der Maxima bei CdJ_2 eine andere als im Absorptionsspektrum von HgJ_2.

Außerdem kann in der Absorption die Linie Cd 2289 ($1^1S - 2^1P$) beobachtet werden, während eine Absorption der Linie Cd 3261 ($1^1S - 2^3P_1$) nicht gefunden werden konnte. Der Abstand zwischen dem ersten und zweiten Maximum (von der roten Seite des Spektrums gerechnet) beträgt 0,87 Volt.

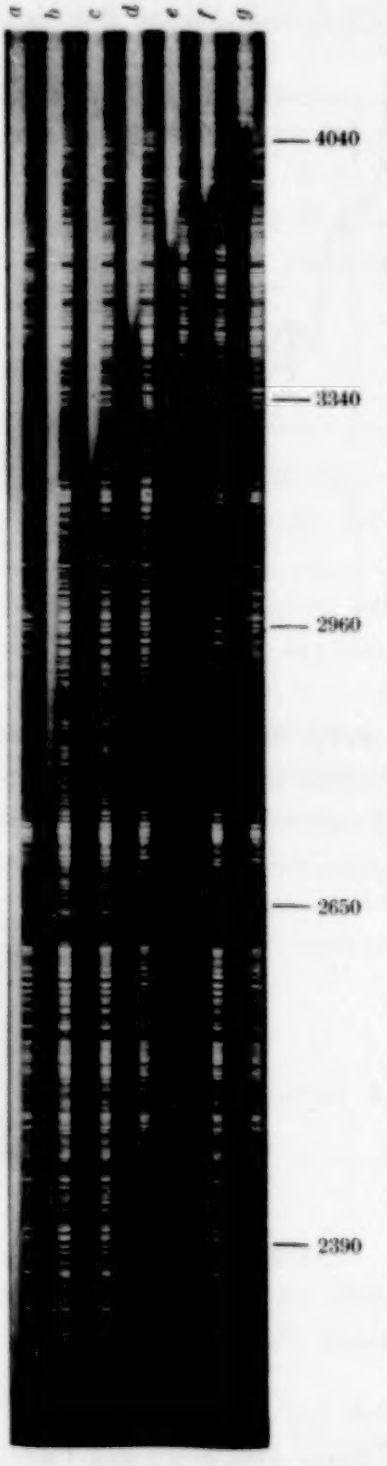


Fig. 3. Verschiebung der langwelligen Grenze des Absorptionsspektrums HgJ_2 bei Veränderung des Drucks. Zwischen den Absorptionsspektren ist das Vergleichsspektrum (Fe) sichtbar. *a* Emissionsspektrum der Wasserstofflampe. *b* Dampfdruck des Salzes $p = 2{,}7$ mm Hg. *c—g* *p* hat bzw. die Werte: 16, 38, 210, 450 und 1000 mm Hg.

Fig. 4 zeigt die allmähliche Entwicklung des Absorptionsspektrums CdJ_2 bei einer Erhöhung der Dampfkonzentration. Wie Fig. 4 zeigt, ist das Ver-

hältnis der Extinktionskoeffizienten des zweiten Maximums zum ersten bei CdJ_2 gleich 2. Eine weitere Druckerhöhung des Dampfes verschiebt die langwellige Grenze des Maximums 2610 Å (siehe Fig. 5) nach der langwelligen Seite hin, und bei einem Druck von 300 mm Hg erreicht das Absorptionsspektrum 4175 Å. Bei höheren Temperaturen wurde die Untersuchung im Hinblick auf die Gefahr der Beschädigung des Quarzgefäßes nicht vorgenommen.

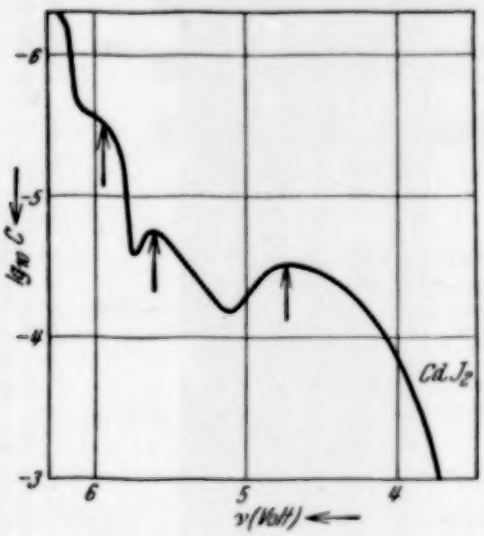


Fig. 4.

5. Absorptionsspektrum des $HgBr_2$*-Dampfes.* Der Druck des gesättigten Dampfes änderte sich von 0,01 bis 240 mm Hg bei einer entsprechenden Veränderung der Temperatur von 73 bis 267° C. Das Absorptionsspektrum $HgBr_2$ ist wie in den beiden oben beschriebenen Fällen ein kontinuierliches.

Beim Dampfdruck 0,01 mm Hg beginnt die Absorption bei 1950 Å und dehnt sich entsprechend der Temperaturerhöhung (und der Erhöhung des Druckes) nach der langwelligen Seite hin aus, wobei sie ein nicht scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 2100 Å aufweist.

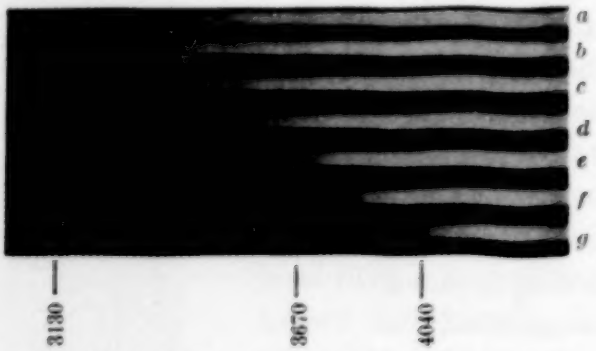


Fig. 5. Verschiebung der langwelligen Grenze des Absorptionsspektrums des CdJ_2 bei einer Veränderung des Drucks.
a Emissionsspektrum der Wolframlampe.
b Dampfdruck des Salzes $p = 3{,}5$ mm Hg.
c—*g* p hat bzw. die Werte: 10, 29, 61, 135 und 300 mm Hg.

Beim Druck 1,5 mm Hg macht sich noch ein Maximum bei 2270 Å bemerkbar. Bei einer weiteren Druckerhöhung indessen verschiebt sich die langwellige Grenze nach der roten Seite hin. Die allmähliche Ent-

wicklung des Spektrums zeigt Fig. 2. Die Entfernung zwischen den beiden bezeichneten Maximis beträgt 0,44 Volt.

6. Diskussion über das Versuchsmaterial. Das dritte bei 2075 Å liegende Absorptionsmaximum des CdJ_2-Dampfes fällt mit dem von Terenin[1]) entdeckten Fluoreszenzmaximum des CdJ_2-Dampfes zusammen. Das dritte Maximum HgJ_2 befindet sich gleichfalls im Anregungsgebiet der Fluoreszenz des Dampfes des letztgenannten Salzes. Auf diese Weise kann man, sich auf die Folgerungen von Terenin stützend, diese Maxima in Absorptionsspektren der CdJ_2- und HgJ_2-Dämpfe mit der Dissoziation der Moleküle bei Absorption des Lichtes laut Gleichung (1):

$$MJ_2 + h\nu_1 = MJ' + J + \text{kinetische Energie}^1) \qquad (1)$$

in Verbindung bringen.

Mit MJ' wird in der Gleichung (1) das angeregte Molekül HgJ oder CdJ bezeichnet, während das letzte Glied die kinetische Energie der Zerfallsprodukte ausdrückt.

Das zweite, ebenfalls eine Fluoreszenz des HgJ_2-Dampfes hervorrufende Spektralgebiet (1850 bis 1870) befindet sich außerhalb der Grenzen der vorliegenden Untersuchung.

Die Entfernungen zwischen dem ersten und zweiten Maximum sind bei HgJ_2 und CdJ_2 entsprechend 0,91 und 0,87 Volt gleich, können innerhalb der Fehlergrenzen als gleich gelten und sind der Anregungsenergie des metastabilen Zustandes des Jodatoms (0,94 Volt) gleich[2]).

Aus diesem Grunde läßt sich das erste Absorptionsmaximum der bezeichneten beiden Salze mit der Dissoziation nach folgender Gleichung (2) verbinden.

$$MJ_2 + h\nu_2 = MJ + J + \text{kinetische Energie.} \qquad (2)$$

Desgleichen läßt sich das zweite Maximum mit dem Zerfall laut Gleichung (3)

$$MJ_2 + h\nu_3 = MJ + J' + \text{kinetische Energie} \qquad (3)$$

verbinden, in der J' das metastabil angeregte Atom J bedeutet.

Der Vergleich der in Fig. 2 und 4 abgebildeten Kurven mit den Molekülabsorptionsspektren der HgJ_2-, CdJ_2- und $HgBr_2$-Lösungen[3]) veranlaßt

---

[1]) A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927. In Verbindung mit den von K. Wieland (l. c.) erzielten Ergebnissen wäre es von Interesse, Fluoreszenzspektren des MJ_2-Dampfes bei großer Dispersion zu erhalten.

[2]) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

[3]) Ekbert Lederle, l. c.

uns, daraus auf eine Ähnlichkeit der Spektren dieser Moleküle im aufgelösten und im Dampfzustande zu schließen.

Die HgJ_2-Lösung im Äthanol weist zwei Maxima bei 2725 und 2175 Å auf. Das erste entspricht augenscheinlich dem ersten Maximum im Spektrum des Dampfes (2680 Å), während das zweite den Maximis 2240 und 2080 Å im Dampfspektrum entspricht, und dank dem Dipoleinfluß des Lösungsmittels läßt sich seine Spaltung im Lösungsspektrum nicht beobachten.

Die Voraussetzung einer gleichen Struktur des Maximums von 2175 Å auf Grund theoretischer Erwägungen ist schon früher von Lederle (l. c.) ausgesprochen worden.

Das Absorptionsspektrum CdJ_2 wurde in verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol, Acetonitril, Äthanol und Propanol) untersucht [1]). Dabei wurde beobachtet, daß sich das Maximum von 2418 Å (in Äthanol) entsprechend der Verringerung des Dipoleinflusses des Lösungsmittels nach der langwelligen Seite hin verschiebt.

Im Dampfspektrum liegt das entsprechende Maximum bei 2610 Å.

Die bedeutende Verschiebung dieser Bande in den Spektren CdJ_2 des Dampfes und der Lösung im Vergleich mit den Spektren HgJ_2 kann man augenscheinlich mit der geringeren Polarität des Moleküls HgJ_2 in Vergleich mit dem Molekül CdJ_2 in Verbindung bringen, da sich die Absorptionsbanden von Stoffen mit einem großen elektrischen Moment [z. B. Aceton und andere Ketone, das elektrische Moment $2{,}74 \cdot 10^{-18}$ CGS [2])] unter dem Einfluß des Lösungsmittels im Vergleich mit dem symmetrisch gebauten Molekül des Benzols bedeutend verschieben [3]).

Was nun die geringere Polarität von HgJ_2 im Vergleich mit CdJ_2 betrifft, so folgt sie aus einer ganzen Reihe von Eigenschaften dieser Moleküle, so z. B. aus der Leitfähigkeit und aus den Absorptionsspektren der Lösungen mit verschiedener Konzentration. Ferner weist die Lösung CdJ_2 keinen Ramaneffekt auf [4]), während sich bei den Lösungen HgX_2 diese Erscheinung beobachten läßt; Krishnamurti [5]) hat an festen Körpern bewiesen, daß die Linien des Ramaneffekts desto intensiver sind, je geringer die Polarität der Verbindung ist.

Endlich ist auch das Ionisationspotential des Atoms Hg größer als das des Atoms Cd, während an den Beispielen der zweiatomigen Moleküle (MX)

---

[1]) Ekbert Lederle, l. c.
[2]) K. L. Wolf, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 39, 1929.
[3]) V. Henri, Journ. de phys. (6) **3**, 202, 1922.
[4]) H. Braune u. S. Engelbrecht, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 409, 1931.
[5]) P. Krishnamurti, Ind. Journ. of Phys. **5**, 122, 1930.

im Dampfzustande bewiesen worden ist[1]), daß die Vergrößerung des Ionisationspotentials des Metalls mit einer Verringerung der Polarität der Bindung im Molekül verbunden ist.

Die beiden anderen im Absorptionsspektrum des CdJ_2-Dampfes (2205 und 2075 Å) gefundenen, dem Maximum 2610 Å an Deutlichkeit nachstehenden Maxima sind im Lösungsspektrum CdJ_2 nicht beobachtet worden.

Das Absorptionsspektrum der Lösung $HgBr_2$ in Äthanol (Lederle l. c.) hat nur ein Maximum 2330 Å.

Im Spektrum des $HgBr_2$-Dampfes liegt dieses Maximum bei 2270 Å, wobei noch ein zweites bei 2100 Å liegendes Maximum bemerkbar ist. Der Abstand zwischen diesen Maxima (0,44 Volt) fällt mit der Anregungsenergie des Bromatoms zusammen (0,45 Volt)[2]), was zu analogen photochemischen Prozessen führt, wie beim Quecksilber- und Kadmiumjodid, d. h.: das Maximum 2270 entspricht der Dissoziation laut Gleichung (4).

$$HgBr_2 + h\nu_4 = HBr + Br + \text{kinetische Energie} \qquad (4)$$

und dem Maximum 2100 entspricht der Zerfall mit der Abspaltung des Bromatoms in angeregtem Zustande (Br′) laut Gleichung (5):

$$HgBr_2 + h\nu_5 = HBr + Br' + \text{kinetische Energie}. \qquad (5)$$

Wir sehen, daß das Absorptionsspektrum des $HgBr_2$-Dampfes ebenso wie bei den erwähnten Jodiden mehr Details zu ermitteln gestattet, als im entsprechenden Lösungsspektrum gefunden worden sind.

Die starke Absorption des $HgBr_2$-Dampfes, welche man im Gebiet der Wellen mit einer Länge von weniger als 2100 Å beobachten kann, läßt sich mit dem von Terenin (l. c.) ermittelten Fluoreszenzgebiet des $HgBr_2$-Dampfes identifizieren.

Auf diese Weise sehen wir, daß die bei Untersuchung der Dampfabsorptionsspektren der erwähnten Salze erhaltenen Schlußfolgerungen die Deutung Lederles (l. c.) hinsichtlich des Absorptionsspektrums der Lösung HgJ_2 in Äthanol bestätigen.

Gehen wir jetzt zum Vergleich der Lage des ersten Absorptionsmaximums der untersuchten Salze mit den thermochemischen Zahlen über.

Die ersten der Dissoziation, laut Gleichung (2) für HgJ_2 und CdJ_2 oder laut Gleichung (4) für $HgBr_2$ entsprechenden Maxima liegen be-

[1]) K. Butkow, ZS. f. phys. Chem. (B) **12**, 369, 1931.
[2]) L. A. Turner, l. c.

ziehungsweise bei 106, 109 und 125 kcal/Mol, während die Reaktionswärmen beziehungsweise folgende Werte haben: 52, 48 und 62 kcal/Mol[1]).

Wir sehen, daß für den wahrscheinlichsten, dem Absorptionsmaximum entsprechenden Prozeß ein bedeutender Teil der vom Molekül absorbierten strahlenden Energie (etwa die Hälfte) in die kinetische Energie der Zerfallsprodukte übergeht[2]).

Selbst bei HgJ_2, bei dem die Untersuchung des Spektrums sich bis auf den Druck 1,3 Atm. bei einer Absorption des Lichtes mit einer der langwelligen Grenze (64,6 kcal/Mol) des ersten Maximums entsprechenden Wellenlänge erstreckte, verwandeln sich gegen 19% der absorbierten Energie in die kinetische Energie der Dissoziationsprodukte.

Die Voraussetzung über den Zerfall von $HgBr_2$ laut Gleichung (4) ist schon früher von Jung und Ziegler (l. c.) auf Grund der Untersuchung der langwelligen Grenze im Spektrum des $HgBr_2$-Dampfes ausgesprochen worden, aber die erhaltene Reaktionswärme (81 kcal/Mol) stimmt nicht mit der thermochemischen Zahl überein, und zwar aus dem Grunde, weil ein Teil der absorbierten strahlenden Energie in Wärmeenergie übergeht.

Kondratjew (l. c.) verbindet die langwelligen Spektralgrenzen der HgJ_2- und $HgBr_2$-Dämpfe mit der Dissoziation laut Gleichung (3) und (5). Nach den oben besprochenen Ergebnissen ist mir eine solche Deutung wenig wahrscheinlich.

Das Verhältnis der dem zweiten und ersten Absorptionsmaximum entsprechenden Extinktionskoeffizienten zeigt, daß laut Gleichung (2) oder (4) die bei allen untersuchten Salzen stattfindende Dissoziation, bei der sich die Zerfallsprodukte im unangeregten Zustand befinden, geringere Wahrscheinlichkeit hat, als die Dissoziation [laut Gleichung (3) oder (5)] mit Abspaltung des angeregten Jod- oder Bromatoms. Wenn wir uns an das Kriterium von Franck[3]) halten, welches für die zweiatomigen Moleküle ausgearbeitet ist, so kommen wir zur dem Schluß, daß HgJ_2, $HgBr_2$ und CdJ_2 im Dampfzustande nicht als typische Ionenmoleküle angesehen werden

---

[1]) Die thermochemischen Berechnungen sind am Schluß dieser Arbeit angeführt.

[2]) Bei den zweiatomigen Molekülen, z. B. NaJ, NaBr, gehen beim wahrscheinlichsten Absorptionsprozeß bzw. 21 und 23% der Energieabsorption in die kinetische Energie über, falls man für die Berechnungen die Lage der langwelligen Maxima aus der Arbeit von L. A. Müller (Ann. d. Phys. **82**, 39, 1927) benutzt.

[3]) J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927; J. Franck u. H. Kuhn, ebenda **43**, 164, 1927; **44**, 607, 1927; K. Butkow, ebenda **58**, 232, 1929.

können, sondern nach Art der chemischen Bindung eine Mittelstellung zwischen den Ionen- und Atomverbindungen einnehmen.

7. Thermochemische Berechnungen. Die Bildungswärmen (D_1) des gasförmigen Moleküls MX_2 (M = Metall, X = Halogen), welches sich aus den sich im Gaszustand befindlichen Atomen M und X bildet, d. h. die Reaktionswärme.

$$(M) + 2\,(X) = (MX_2) + D_1$$

ist von Sponer (l. c) für CdJ_2 (80,0), $HgBr_2$ (86,9) und von Beutler[1]) für HgJ_2 (64,9), $HgBr_2$ (85,5 kcal/Mol) berechnet worden. Die Fehlergrenzen können innerhalb 3 bis 4 kcal/Mol liegen.

Außerdem kann die Größe D_1, nach den Ergebnissen von Braune und Knocke[2]), welche die thermische Dissoziation des HgX_2-Dampfes laut Gleichung (6) untersucht haben, berechnet werden.

$$(Hg) + (X_2) = (HgX_2) + D_2. \qquad (6)$$

Nach der von diesen Autoren ermittelten Reaktionswärme D_2 kann man $D_1 = D_2 + D_{x_2}$ berechnen, wobei D_{x_2} die Dissoziationswärme des Halogenmoleküls bezeichnet (vgl. Tabelle 1)

Tabelle 1 (in kcal/Mol.).

	D_2	D_{x_2} [3])	D_1
HgJ_2	33,5	35,6	69,1
$HgBr_2$	42,8	45,2	88,0

Die Dissoziationswärmen (D_3) der sich in gasförmige Atome dissoziierenden Moleküle im Dampfzustande MX können nach der Dissoziationswärmekurve der zweiatomigen Moleküle (MX), bei der die Ordinate den Dissoziationswärmen, die Abszissen den Ionisationspotentialen[4]) entsprechen, extrapoliert werden.

Auf diese Weise erhalten wir für D_3 folgende Werte:

17 (Hg J), 27 (Hg Br) und 32 kcal/Mol (CdJ).

Die beiden letzten Zahlen befinden sich in Übereinstimmung mit der Berechnung D_3, welche vermittelst Extrapolation der Schwingungsquanten der von Wieland (l. c.) untersuchten Spektren (MX) ausgeführt

[1]) Vgl. V. Kondratjew, l. c.
[2]) H. Braune u. L. Knocke, ZS. f. phys. Chem. (A) **152**, 409, 1931.
[3]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.
[4]) K. Butkow, ZS. f. phys. Chem. (B) **12**, 369, 1931.

wurde. Diese von Kondratjew (l. c.) und Sponer (l. c.) gemachten Berechnungen ergaben:

25 (Hg Br) und 32 kcal/Mol (Cd J).

Wenn D_1 und D_3 bekannt sind, kann man auch die Reaktionswärme [Gleichung (7)] berechnen, welche wir mit D_4 bezeichnen, da $D_4 = D_1 - D_3$ ist.

$$(MX_2) = (MX) + (X) + D_4. \qquad (7)$$

Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2 (in kcal/Mol).

	D_1	D_3	D_4
HgJ_3	69	17	52
HgJ_2	88	26	62
CdJ_2	80	32	48

Zum Schluß möchte ich auch hier dem Direktor des Staatlichen Optischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Roshdestwensky für das ständige Interesse an meiner Arbeit meinen Dank aussprechen,

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, Juli 1931.

Über den Ramaneffekt des Steinsalzes[1]).

Von **E. Fermi** und **F. Rasetti** in Rom.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Juli 1931.)

Es ist gelungen, mit einer besonders lichtstarken Methode, den Ramaneffekt des Steinsalzes zu beobachten. Das Ramanspektrum weicht von den gewöhnlich bei den Kristallen beobachteten Ramanspektren nicht nur wegen seiner Schwäche, sondern auch wegen seiner kontinuierlichen Struktur ab. Es wird eine qualitative Theorie für dieses Spektrum vorgeschlagen, in welcher es als ein Ramaneffekt zweiter Näherung gedeutet wird.

Die Symmetrie des Steinsalzgitters läßt bekanntlich erwarten[2]), daß es keine der ultraroten Eigenschwingung bei 52μ entsprechende Ramanlinie haben soll. Ein Ramaneffekt kann nur als Erscheinung höherer Ordnung erwartet werden.

In der Tat hatte man bisher mit den gewöhnlichen Methoden keinen Ramaneffekt beim Steinsalz oder bei den anderen ähnlich gebauten Alkalihalogenidkristallen gefunden. Es ist nun gelungen, durch sehr starke Anregung im Ultraviolett und ziemlich lange Expositionsdauer ein gut ausgeprägtes Ramanspektrum auch bei Steinsalz zu beobachten.

Die experimentelle Anordnung ist vielfach von einem von uns beschrieben worden[3]). Als primäres Licht dient die Resonanzlinie λ 2537 des Quecksilbers, die von einer sehr intensiven wassergekühlten Quecksilberlampe emittiert wird. Das zerstreute Licht unveränderter Frequenz wird durch Quecksilberdampf wieder absorbiert; dieser Kunstgriff ist für die Beobachtung schwacher Ramanspektren in der Nähe der Anregungsfrequenz sehr wesentlich.

Als Kristall wurde ein Steinsalzprisma eines Spektrometers für das Ultrarot benutzt; seine Höhe betrug ungefähr 5 cm. Die Lampe war neben einer Seitenfläche des Prismas parallel zur Achse eingestellt, so daß man durch mehrfache Reflexionen an den inneren Flächen des Prismas eine sehr starke Beleuchtung erreichte; die Beobachtung geschah parallel zur Achse des Prismas, um eine möglichst große Dicke zu benutzen. Als Spektrograph wurde ein Hilgerscher Spektrograph E 315 verwendet; die Expositionsdauer betrug acht Stunden.

---

[1]) In dieser Arbeit rührt der experimentelle Teil von F. Rasetti, der theoretische Teil von E. Fermi her.

[2]) C. Schaefer, ZS. f. Phys. **54**, 153, 1929.

[3]) F. Rasetti, ebenda **66**, 646, 1930.

Das erhaltene Ramanspektrum ist in Fig. 1 wiedergegeben; die Intensitätsverteilung ist aus der Photometrie zu ersehen. Das Spektrum ist sehr schwach; unter denselben Bedingungen würde man etwa bei Kalkspat oder Quarz ein ziemlich starkes Ramanspektrum in wenigen Minuten erhalten. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Kristallen, deren Raman-

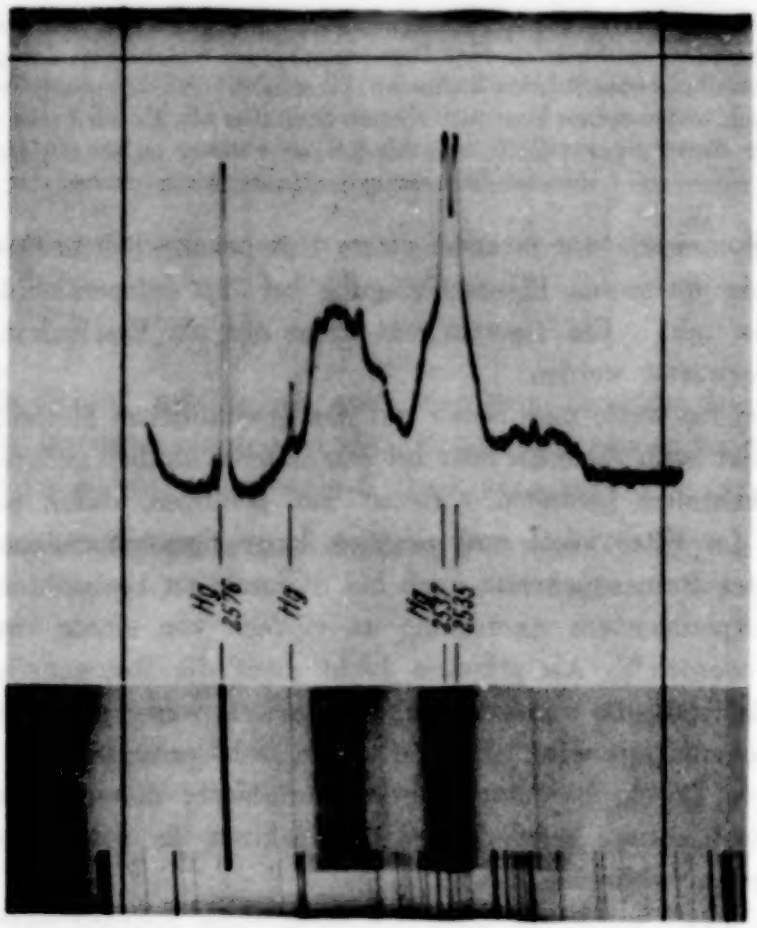


Fig. 1.

spektren aus ziemlich scharfen Linien bestehen, hat Steinsalz ein kontinuierliches Ramanspektrum mit unregelmäßig verteilten Maxima und Minima, das wesentlich aus einem Teil in der Nähe der anregenden Linie (von 0 bis 50 cm^{-1}) und einem Teil von 160 bis 365 cm^{-1} besteht; auch in der Lücke zwischen diesen beiden Spektralgebieten ist die Intensität nicht verschwindend, sondern nur etwas kleiner.

Wir wollen jetzt einige Betrachtungen entwickeln, welche die beobachteten Erscheinungen mindestens qualitativ erklären.

Bekanntlich kann jedes Kristallgitter mit einem Kontinuum von Frequenzen schwingen. Wesentlich verschieden ist aber das Schwingungsspektrum, je nachdem das Gitter einfach oder komplex ist. Und zwar hat im ersteren Falle das Gitter für jede (vektorielle) Wellenzahl drei Grundfrequenzen, welche drei Schwingungsrichtungen der Partikel entsprechen; diese Frequenzen sind Funktionen der drei Komponenten der Wellenzahl und verschwinden für verschwindende Wellenzahl. Im Falle eines komplexen Gitters, welches aus s einfachen Gittern zusammengesetzt ist, hat man für jede Wellenzahl $3s$ im allgemeinen verschiedene Frequenzen; für verschwindende Wellenzahl schließen sich drei von diesen Frequenzen an die Frequenz Null (akustische Schwingungen) an; die anderen schließen sich dagegen an die ultraroten Frequenzen an, welche den Schwingungen der einzelnen einfachen Gitter gegeneinander entsprechen.

So hat man z. B. im Falle des Steinsalzes ein zusammengesetztes Gitter, welches aus den zwei gleichen flächenzentrierten Gittern der Cl- und der Na-Ionen besteht. Man hat also für jede Wellenzahl sechs Frequenzen, deren drei sich an die akustischen Schwingungen und drei an die ultrarote Reststrahlenfrequenz bei $52\,\mu$ anschließen.

Man kann nun beweisen[1]), daß nur solche Frequenzen in erster Näherung im Ramanspektrum eines Kristalls erscheinen, für welche die elastische Wellenzahl von der Größenordnung der Wellenzahl des anregenden Lichtes ist; da diese letzte sehr klein in bezug auf den reziproken Abstand aufeinanderfolgender Atome ist, kann man mit sehr guter Annäherung annehmen, daß die Wellenzahl der im Ramaneffekt wirksamen Eigenfrequenzen Null ist.

Um dies am besten zu sehen, wollen wir ein kleines Stück des Kristalls betrachten, dessen lineare Dimensionen klein in bezug auf die optischen Wellenlängen, aber groß in bezug auf die interatomaren Abstände angenommen werden, so daß man die Phasenunterschiede der Lichtwelle an verschiedenen Orten des Kristalls vernachlässigen kann.

Die Streuung des Lichtes wird bekanntlich in diesem Falle durch das vom Strahlungsfeld im Kristall induzierte elektrische Moment M bestimmt; dies hängt aber in erster Näherung von der elektrischen Polarisierbarkeit k des Kristalls nach der Formel

$$M = kE \tag{1}$$

[1]) L. Mandelstam, G. Landsberg, u. M. Leontowitsch, ZS. f. Phys **60**, 334, 1930; Ig. Tamm, ebenda S. 345.

ab, wo E die elektrische Feldstärke darstellt; M wurde auf die Volumeneinheit bezogen.

Sind einige elastische Schwingungen des Kristalls angeregt, so ist eigentlich die Polarisierbarkeit nicht an allen Orten des Kristalls dieselbe, weil sie etwas von den örtlich verschiedenen Verzerrungen des Kristalls beeinflußt wird; man muß also in (1) für k den Mittelwert über den ganzen Kristall nehmen. In erster Näherung kann die Änderung der Polarisierbarkeit an einem Orte proportional der Verzerrung des Kristallgitters an demselben Orte angesetzt werden; der Einfluß einer elastischen Welle kleiner Wellenlänge an Orten entgegengesetzter Phase wird also entgegengesetzt sein und sich durch die Mittelung über den ganzen Kristall fortheben. Falls aber der ganze Kristall elastisch mit derselben Phase schwingt (Wellenzahl Null oder praktisch Null), hat man eine zeitlich periodische Schwankung der mittleren Polarisierbarkeit, mit derselben Frequenz ω der elastischen Schwingung. Das induzierte elektrische Moment (1) des ganzen Kristalls, in harmonischen Komponenten analysiert, hat eine große Komponente, die mit der Frequenz ν des anregenden Lichtes schwingt; diese bedingt die Rayleighstreuung unveränderter Frequenz plus schwächere Komponenten, die mit den Kombinationsfrequenzen $\nu \pm \omega$ schwingen, welche die Ramanstreuung bedingen. Diese klassische Behandlung des Problems kann bekanntlich quantentheoretisch gedeutet werden.

Es ergibt sich also, daß in erster Näherung nur Frequenzen mit der elastischen Wellenzahl Null vorkommen können. Bei einem einfachen Gitter, wo man nur Schwingungen vom akustischen Typus hat, gibt es also in erster Näherung keine Ramanlinie, sondern nur eine sehr kleine richtungsabhängige Verbreiterung der Rayleighlinie, welche davon herrührt, daß in Wirklichkeit, wie oben angedeutet, nicht nur die Wellenzahl Null, sondern auch Wellenzahlen von der Größenordnung der optischen Wellenzahl wirksam sind. Bei zusammengesetzten Gittern hat man aber für die Wellenzahl Null außer der Frequenz Null noch ultrarote Frequenzen, welche den Schwingungen der verschiedenen einfachen Gitter gegeneinander entsprechen. Die Anzahl dieser Frequenzen ist $3s - 3$; einige von diesen Frequenzen können koinzidieren oder im Ramaneffekt inaktiv sein.

Dieser letzte Fall kommt im besonderen immer dann vor, wenn die betreffende Eigenschwingung symmetrisch ist, in dem Sinne, daß die Polarisierbarkeit eine gerade Funktion der Verrückung ist, was immer mit leicht erkennbaren Symmetrieverhältnissen des Kristallgitters zusammenhängt.

So wird z. B. beim Flußspat nur eine Ramanfrequenz bei 321 cm beobachtet[1]). Das Flußspatgitter besteht aus drei kubischen flächenzentrierten Gittern, wovon eines mit Ca- und zwei mit F-Atomen besetzt sind. Wegen der Symmetrie dieses Gitters hat man zwei dreifach entartete ultrarote Frequenzen mit der Wellenzahl Null. Eine entspricht der Schwingung des Ca gegen die beiden F-Gitter. Diese ist mit einem schwingenden elektrischen Dipolmoment verbunden, ist aber symmetrisch; entsprechend wird sie in ultraroter Absorption, nicht aber als Ramaneffekt beobachtet. Die andere Eigenfrequenz entspricht einer Schwingung der beiden F-Gitter gegeneinander, wobei das Ca-Gitter stehen bleibt. Diese Frequenz ist optisch inaktiv, ist aber unsymmetrisch und kommt also im Ramaneffekt vor.

Im Falle des Steinsalzes hat man drei zusammenfallende Frequenzen mit der Wellenzahl Null; die entsprechenden Schwingungen sind aber symmetrisch, und werden deswegen im Ramaneffekt nicht beobachtet. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß man bei Steinsalz keinen Ramaneffekt beobachten kann, sondern nur, daß ein etwaiger Ramaneffekt viel lichtschwächer als bei anderen Kristallen sein muß; es handelt sich nämlich um einen Ramaneffekt zweiter Näherung.

Wir wollen also den Ramaneffekt zweiter Näherung kurz besprechen: Die Tatsache, daß der Ramaneffekt bei Kristallen gewöhnlich aus scharfen Linien und nicht aus einem Kontinuum besteht, ist dadurch bedingt, daß man in erster Näherung nur Frequenzen mit der Wellenzahl Null beobachtet. Die Polarisierbarkeit des Kristalls ist eine Funktion der elastischen Verrückungen, welche in erster Näherung linear von diesen Verrückungen abhängt. Die linearen Glieder geben natürlich einen für den ganzen Kristall nicht interferierenden Anteil nur für die Wellenzahl Null. Falls aber, wie beim Steinsalz, die linearen Glieder verschwinden, muß man zur nächsten Näherung übergehen, also auch die quadratischen Glieder der Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von den elastischen Verrückungen berücksichtigen. Das hat zur Folge, daß jetzt auch Schwingungen mit von Null verschiedener Wellenzahl wirksam sein können. Dies ist der Grund dafür, daß man im Ramaneffekt zweiter Näherung nicht scharfe Linien, sondern ein Kontinuum beobachtet.

Um diese Verhältnisse für den Fall des Na Cl etwas genauer darzustellen, nehmen wir ein Koordinatensystem mit dem Zentrum in einem der Cl-Atome und den Achsen x, y, z parallel zu den Kristallachsen. Sei a

[1]) F. Rasetti, Nature **127**, 626, 1931.

die Entfernung zwischen einem Cl und dem nächsten Na-Atom. Dann liegen die Ruhelagen der Atome an den Stellen $x = n_1 a$, $y = n_2 a$, $z = n_3 a$, wo die n ganze Zahlen sind; und zwar ist das betreffende Atom ein Cl- oder ein Na-Atom, je nachdem $n_1 + n_2 + n_3$ gerade oder ungerade ist.

Für jede vektorielle Wellenzahl $f \equiv (f_1, f_2, f_3)$ hat das Steinsalzgitter sechs Eigenschwingungen mit sechs Frequenzen

$$\omega_i(f) \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6):$$

Zu jeder Eigenschwingung gehört eine Normalkoordinate q_{if}. Die Verrückung eines Atoms des Gitters drückt sich durch die Normalkoordinaten folgendermaßen aus:

$$\xi_n = \sum_f \sum_{i=1}^{6} q_i \begin{vmatrix} A_{if} \\ B_{if} \end{vmatrix} \cos\left[2\pi a (n_1 f_1 + n_2 f_2 + n_3 f_3) + \begin{matrix} \varphi_{if} \\ \psi_{if} \end{matrix}\right], \qquad (2)$$

wo man die oberen (A, φ)- oder die unteren (B, ψ)-Ausdrücke nehmen muß, je nachdem $n_1 + n_2 + n_3$ gerade oder ungerade ist, d. h. je nachdem es sich um ein Cl- oder um ein Na-Atom handelt. Zu summieren ist über alle Wellenzahlen des Debyespektrums.

Die Polarisierbarkeit $\varkappa$ eines Atoms $n \equiv (n_1, n_2, n_3)$ des Gitters, hängt offenbar von den relativen Verschiebungen der umliegenden Atome ab. Sie ist also eine Funktion der Größen $\xi_{n+l} - \xi_n$, wo n und l eine Abkürzung für n_1, n_2, n_3 und l_1, l_2, l_3 darstellen. Wir wollen diese Funktion nach Potenzen dieser Variablen entwickeln, und zwar bis auf Glieder zweiter Ordnung; man findet:

$$\varkappa = \varkappa_0 + \sum_l \alpha_l (\xi_{n+l} - \xi_l) + \sum_{jl} \beta_{jl} (\xi_{n+j} - \xi_n)(\xi_{n+l} - \xi_n). \qquad (3)$$

Nun ist offenbar, wegen der Symmetrie des Gitters, $\alpha_l = -\alpha_{-l}$; (3) wird also:

$$\varkappa = \varkappa_0 + \tfrac{1}{2} \sum_l \alpha_l (\xi_{n+l} - \xi_{n-l}) + \sum_{jl} \beta_{jl} (\xi_{n+j} - \xi_n)(\xi_{n+l} - \xi_n). \qquad (4)$$

Um die Polarisierbarkeit des ganzen Kristalls zu erhalten, müssen wir den Mittelwert von (4) über das ganze Gitter nehmen; wir ersetzen in (4) die Ausdrücke (2) für die Verschiebungen und beachten, daß die Atome $n + 1$ und $n + 1$ gleichartig sind. Dann finden wir für die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{k}$ einen Ausdruck der Form

$$\bar{k} = k_0 + \sum_f \sum_{r,s=1}^{6} A_{rsf} q_{rf} q_{sf}, \qquad (5)$$

weil sich alle anderen Glieder durch die Mittelung forthebeben.

Setzen wir diesen Ausdruck für die mittlere Polarisierbarkeit in (1) ein und beachten, daß E mit der Frequenz ν des anregenden Lichtes schwingt und die Normalkoordinaten q_{if} mit den entsprechenden Eigenfrequenzen $\omega_i(f)$, so finden wir, daß das elektrische Moment M harmonische Komponenten mit den Kombinationsfrequenzen

$$\nu \pm 2\omega_i(f); \quad \nu \pm [\omega_i(f) + \omega_k(f)]; \quad \nu \pm [\omega_i(f) - \omega_k(f)] \tag{6}$$

hat, wobei nur Eigenfrequenzen derselben (vektoriellen) Wellenzahl zu kombinieren sind. Die Frequenzen (6) entsprechen den Stokesschen und anti-Stokesschen Ramanlinien; sie sind hier klassisch abgeleitet worden, man kann aber ohne Schwierigkeit zeigen, daß man auch mit einer quantentheoretischen Berechnung genau dieselben Frequenzen findet.

Das Ramanspektrum zweiter Näherung erstreckt sich also kontinuierlich von der Frequenz Null bis zum Doppelten der maximalen Eigenfrequenz, welche die Reststrahlenfrequenz, d. h die Frequenz der Schwingung des Cl- und Na-Gitters gegeneinander ist. Aus der Grenze des Ramanspektrums bei 365 Wellenzahlen ergibt sich diese maximale Frequenz zu 183 Wellenzahlen, d. h. ungefähr 55 μ, in ziemlich guter Übereinstimmung mit der aus den Reststrahlen erhaltenen Wellenlänge von 52 μ.

Um die Intensitätsverteilung des Ramanspektrums zu berechnen, wären besondere Annahmen über die Beeinflussung der Polarisierbarkeit der Kristallatome durch die elastischen Verzerrungen notwendig. Es scheint deswegen vorläufig aussichtslos, die feineren Einzelheiten des Spektrums erklären zu wollen. Es sei nur bemerkt, daß die Frequenzen, welche zu derselben elastischen Wellenzahl gehören, zu sehr vielen verschiedenen Kombinationsfrequenzen Anlaß geben. Für einige Frequenzen hat man übrigens Häufungen von Eigenschwingungen, welche Intensitätsmaxima im Ramanspektrum zur Folge haben, so daß man qualitativ recht gut das unregelmäßige Aussehen des beobachteten Ramanspektrums verstehen kann.

Über die Kristallstruktur des Holzes.

Von **Barbara Schmidt** in Warschau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1931.)

Es wurde die Abhängigkeit des Grades der Gleichrichtung der Cellulosekristallite im Holz von der Dicke der Jahresschicht und der Einfluß der Kristallstruktur auf die Festigkeit des Holzes untersucht.

Die Untersuchungen von S. Pieńkowski[1]) über die Kristallstruktur des Holzes haben gezeigt, daß der Grad der Gleichrichtung der Cellulosekristalle mit der anatomischen Struktur des Holzes im Zusammenhang steht. Fichten- und Föhrenholz weisen in den dünneren, Ulmen- und Eschenholz dagegen in den dickeren Teilen derselben Jahresschicht vollkommenere Gleichrichtung auf. Diese Ergebnisse führten S. Pieńkowski[2]) unter Berücksichtigung der Holztechnologie zu dem Schluß, daß der Grad der Gleichrichtung mit der Kompaktheit des Holzteiles wächst und daß die Cellulosekristallite ein relativ zur Zellwandung regelmäßig gelagertes Gefüge bilden.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Zweck, diese Zusammenhänge näher zu untersuchen.

Holzschichten von ungefähr 0,5 mm Dicke wurden mit einem 1 mm breiten *X*-Strahlenbündel senkrecht zur Faserrichtung durchstrahlt. Die *X*-Strahlen wurden in einer Coolidgelampe mit Cu-Antikathode bei 30 kV Spannung und 15 mA Stromstärke erzeugt. Nach 10 bis 12-stündiger Belichtung erhielt man gut geschwärzte Kreisringe (Fig. 2 und 3) auf den Aufnahmen. Die Intensitätsverteilung längs der Ringe dient als Maß des Grades der Gleichrichtung der Cellulosekristallite. Um diese Intensitätsverteilung auszumessen, wurde eine besondere, dem Mikrophotometer von Moll angepaßte Vorrichtung konstruiert, welche die geradlinige Bewegung der photographischen Platte in eine Rotationsbewegung ver-

---

[1]) S. Pieńkowski, ZS. f. Phys. **63**, 610, 1930; Spraw, P. T. F. **5**, 275, 1931.

[2]) Über die genauere Beschreibung der Vorrichtung samt Abbildung siehe S. Pieńkowski.

wandelte, so daß das auf das Thermoelement auffallende Lichtbündel sich längst des Kreisringes auf der photographischen Platte verschob. In Fig. 4 und 5 sind die auf diese Weise erhaltenen Mikrophotometerkurven dargestellt.

Zuerst wurden einige Holzgattungen, wie Erlen,- Buchen- und Birkenholz untersucht, welche eine derartige anatomische Struktur haben, daß eine genauere Gleichrichtung der Cellulosekristallite in den dünneren Schichten auftreten sollte, was, wie die Untersuchungen zeigten, auch tatsächlich der Fall ist.

Weiter wurden die Veränderungen untersucht, welche stattfinden, wenn man längs derselben Jahresschicht von veränderlicher Dicke vom Punkt *A* zum Punkt *B* übergeht (Fig. 1). Als Untersuchungsmaterial diente Föhrenholz mit exzentrisch gestalteten Faserbändern, deren Dicke im Punkt *A* 0,4 mm und im Punkt *B* 3 mm betrug. Es hat sich gezeigt,

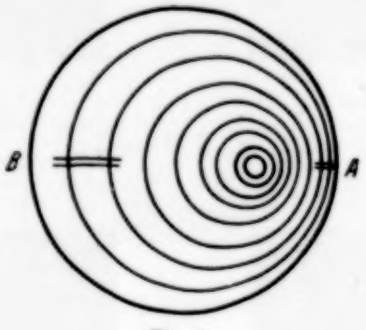


Fig. 1.

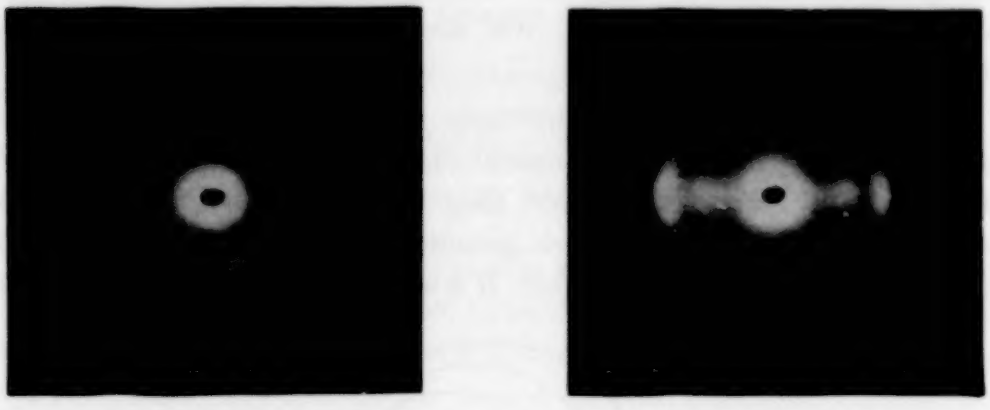
daß der Grad der Gleichrichtung wächst, wenn man sich dem Punkt *A* (kleinste Schichtdicke) nähert, und dort einen maximalen Wert erreicht.

Dabei wurde ein in einer Hinsicht unerwartetes Resultat erhalten: zwei Nachbarteile aus derselben Jahresschicht wiesen einen ganz verschiedenen Grad der Gleichrichtung auf.

Bei näherer Untersuchung zeigte sich, daß sie nicht aus demselben Teil des Faserbandes ausgeschnitten waren. Dies Resultat wies darauf hin, daß innerhalb derselben Jahresschicht bedeutende Unterschiede im Grade der Gleichrichtung der Cellulosekristallite vorhanden sind, je nach der Jahreszeit, in welcher sich die betreffenden Zellen gebildet haben. In der Tat wiesen die aus den im Frühling und im Sommer angewachsenen Teilen ausgeschnittenen Holzproben ganz verschiedene Röntgendiagramme auf (Fig. 2). Der mit einer ganzen Reihe von Föhrenholzproben wiederholte Versuch ergab, daß immer der kompaktere Frühlingszuwachs eine genauere Gleichrichtung als der Sommerzuwachs aufwies. Analoges Verhalten

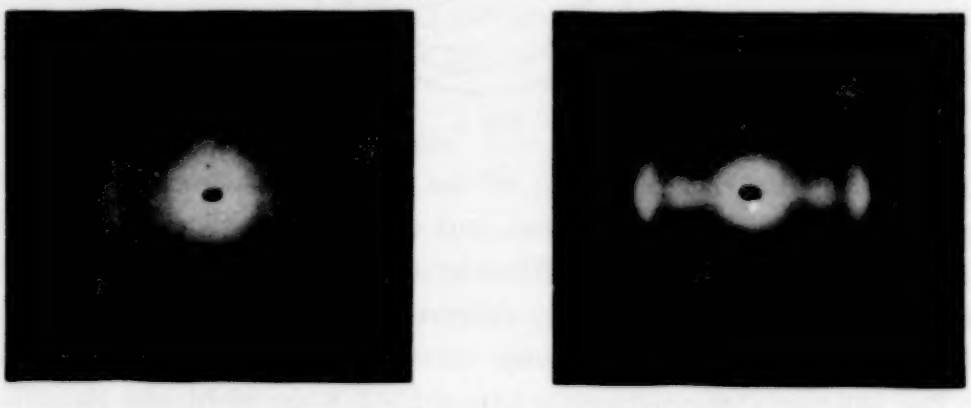
zeigt Erlenholz, bei Eschen- und Ulmenholz finden dagegen die Veränderungen im entgegengesetzten Sinne statt (Fig. 3). Immer jedoch ist der kompaktere Teil genauer gleichgerichtet.

In Hinsicht auf dies Resultat wurden die Versuche mit exzentrisch geaderten Föhrenholzproben wiederholt, wobei jeder Teil des Faserbandes



Röntgendiagramm vom Teil des Frühlingszuwachses. Röntgendiagramm vom Teil des Sommerzuwachses.

Fig. 2. Föhre.



Röntgendiagramm vom Teil des Frühlingszuwachses. Röntgendiagramm vom Teil des Sommerzuwachses.

Fig. 3. Esche.

(Frühlings- und Sommerzuwachs) getrennt untersucht wurde. Es zeigte sich, daß in beiden Teilen von der Dicke der betreffenden Jahresschicht abhängige Unterschiede im Grade der Gleichrichtung auftreten, wobei diese Unterschiede im Frühlingszuwachs größer sind.

Die Mikrophotometerkurven in Fig. 4 stellen die Intensitätsverteilung längs des Kreisringes (002) für aus der Frühlingsschicht ausgeschnittene

Föhrenholzproben mit Faserbändern von 1,5, 2, 3 mm Dicke dar. Die dünnste Schicht weist die schärfsten Maxima (genaueste Gleichrichtung) auf.

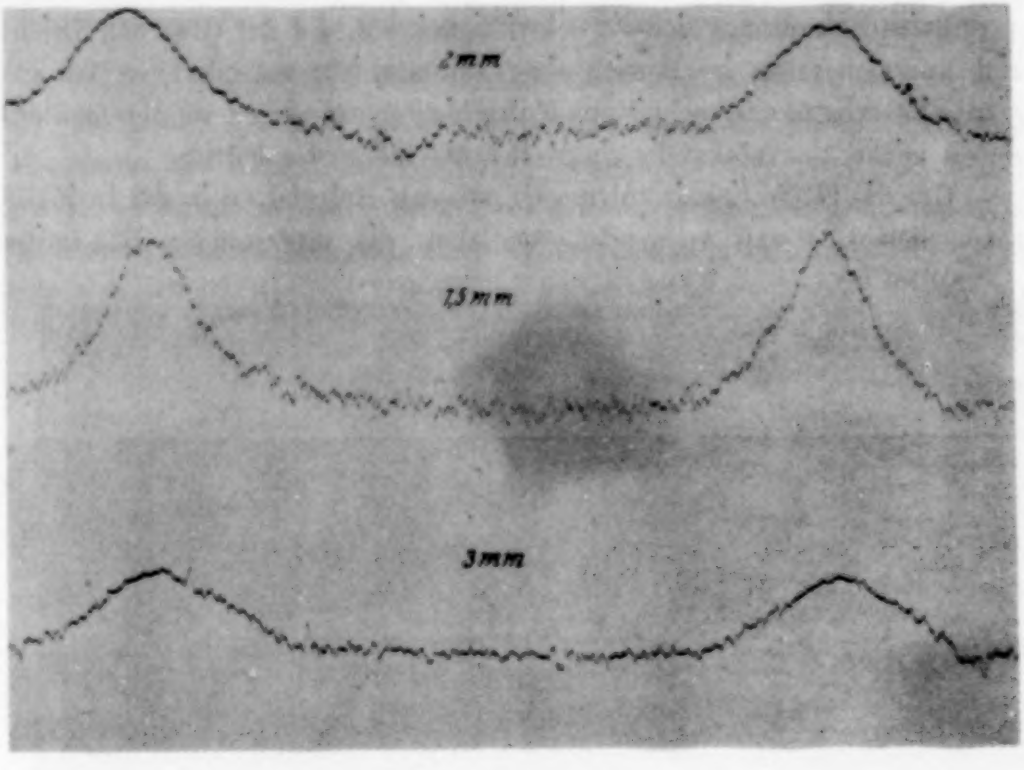


Fig. 4.

Die vorher festgestellten Unterschiede im Grade der Gleichrichtung je nach der Dicke der Jahresschicht sind also zwei Umständen zuzuschreiben:

1. dem Prozentgehalt der im Frühling oder im Sommer angewachsenen Zellen,

2. den Unterschieden im Bereiche eines und desselben Teiles einer Jahreszeit.

Wie schon bemerkt wurde, ging aus diesen und den vorherigen Untersuchungen hervor, daß der Grad der Gleichrichtung der Cellulosekristallite um so größer ist, je kompakter das Holz ist. Die Kompaktheit des Holzes jedoch ist die Eigenschaft, von welcher der Wert des Holzes als Rohmaterial und seine mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit usw. abhängen. Es entsteht die Frage, ob es nicht einen direkten Zusammenhang zwischen dem Grad der Gleichrichtung und den

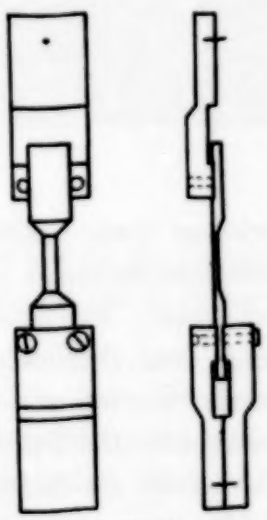


Fig. 5.

mechanischen Eigenschaften des Holzes gibt, ähnlich wie bei den Metallen, bei denen das Auswalzen einen großen Einfluß auf die Vergrößerung der Festigkeit hat, wodurch die Kristalle gleichgerichtet werden.

Beim Holz drängt sich die Schwierigkeit auf, daß der Grad der Gleichrichtung sich selbst im Bereich einer Jahresschicht verändert, so daß aus einem Faserband ausgeschnittene Holzschichten untersucht werden mußten, deren Dicke also höchstens einige Zehntel Millimeter betrug.

Um die Zugfestigkeit zu messen, wurden Holzplatten in der in Fig. 5 angegebenen Gestalt verwendet, wo auch die umfassenden Handgriffe

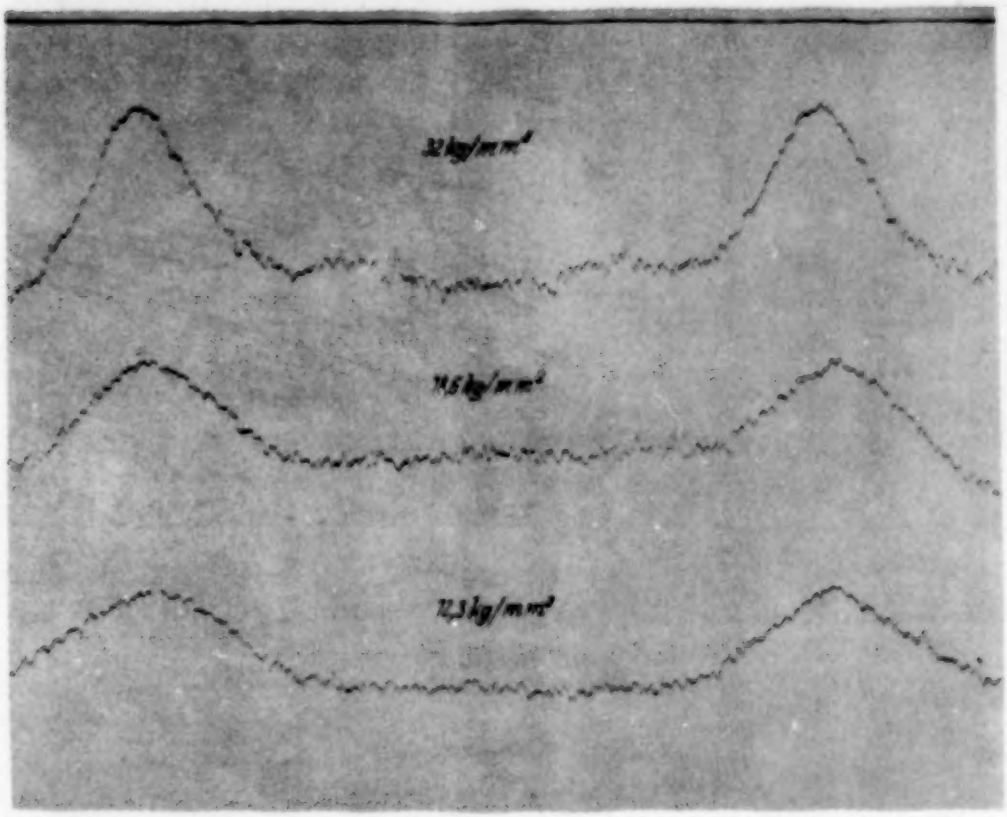


Fig. 6.

sichtbar sind. Mittels der Zugmaschine von Amsler wurde die zum Auseinanderreißen der Holzplatten nötige Kraft mit 0,5 kg Genauigkeit gemessen. Die Kraft war von der Größenordnung von 50 bis 100 kg, je nach dem Durchschnitt der Platten und der Holzgattung. Die Durchmesser wurden mittels einer Mikrometerschraube mit 0,01 mm Genauigkeit bestimmt. Der Durchschnitt der Holzproben betrug zwischen 2 und 7 qmm. Da jedoch die Holzplatten nicht genau planparallel waren, muß man den Fehler der ganzen Messung zu etwa 10% ansetzen.

Das Holz wurde anfangs vor und nach dem Auseinanderreißen röntgenographisch untersucht, da aber keine Unterschiede festgestellt wurden, nahm man weiterhin die Diagramme nur nach dem Auseinanderreißen auf. Die Intensitätsmaxima auf den Kreisringen wachsen bei Zunahme der Zugfestigkeit (Fig. 6).

Als vorläufiges Maß der Gleichrichtung wurde die halbe Breite des Maximums der Mikrophotometerkurve angenommen ($^1/_2\,\Delta\varphi$). In Fig. 7 ist die Abhängigkeit dieser Größe von der Zugfestigkeit dargestellt. Wie man sieht, wächst die Festigkeit der betreffenden Holzprobe mit dem Grade der Gleichrichtung. Die Kurve ist an aus verschiedenen Teilen des Frühlingszuwachses eines Faserbandes ausgeschnittenen Föhrenholzproben

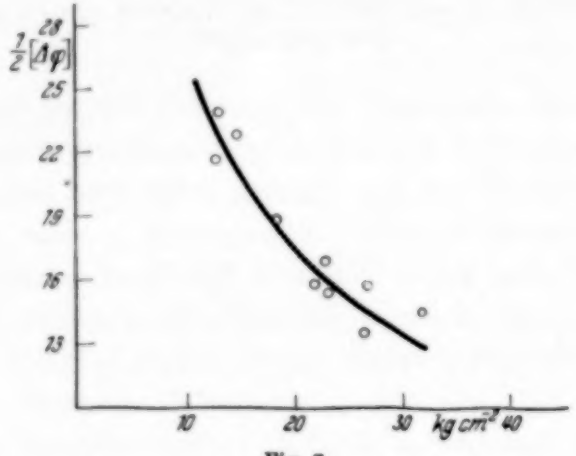


Fig. 7.

aufgenommen. Eine ähnliche Kurve für den Sommerzuwachs zu erhalten ist bisher nicht gelungen, infolge der großen Sprödigkeit dieser Teile, die die Messung der Zugfestigkeit unmöglich macht.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Zusammenfassung.

1. Der Grad der Gleichrichtung der Cellulosekristallite ist für Erlen-, Buchen- und Birkenholz größer in den dünneren Teilen derselben Jahresschicht.

2. Innerhalb derselben Jahresschicht weist im Föhren- und Erlenholz der Frühlingszuwachs, im Eschen- und Ulmenholz der Sommerzuwachs genauere Gleichrichtung auf. Allgemein: die Gleichrichtung ist größer in den kompakten Teilen.

3. Die Zugfestigkeit wächst mit dem Grade der Gleichrichtung der Cellulosekristallite.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. S. Pieńkowski für die Stellung des Themas und die wertvollen Ratschläge während der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ich danke auch Herrn Prof. W. Broniewski, dem Leiter der technischen Metallurgie-Anstalt für die Überlassung der zu den Zugfestigkeitsmessungen nötigen Apparate.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität [1]).

III. Aluminium.

Von **W. Boas** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1931.)

Die Dehnung von Al-Kristallen wird im Temperaturbereich von — 185 bis 600° C untersucht. Bei Temperaturen über 400° C tritt als neuer Translationsmechanismus Abgleitung entlang der Würfelfläche in Richtung der Flächendiagonalen auf.

Die Vorgänge bei der Dehnung von *hexagonalen* Metallkristallen sind an Cadmium, Zink[1]) und Magnesium[2]) in einem weiten Temperaturbereich untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Basistranslation in *allen* Fällen der bei weitem überragende Deformationsmechanismus bleibt. Nur beim Magnesiumkristall tritt über 250° C eine neue, bei tieferen Temperaturen nicht beobachtete Translation nach einer Pyramidenfläche [wahrscheinlich $(10\bar{1}1)$] hinzu, deren Gleitrichtung wie bei der Basistranslation eine digonale Nebenachse I. Art ist. Das Formänderungsvermögen dieser Kristalle erfährt dadurch naturgemäß eine außerordentliche Steigerung[3]).

In dynamischer Hinsicht wurde für die Basistranslation das durch *Schubspannungsgesetz* und *Verfestigungskurve* gekennzeichnete Verhalten bei allen untersuchten Temperaturen (und Versuchsgeschwindigkeiten) bestätigt gefunden. Als Bruchbedingung ergab sich angenähert die Erreichung einer *temperaturunabhängigen Deformationsenergie*, deren Betrag für die drei untersuchten Metalle zwischen dem 4fachen und 18fachen der spezifischen Wärme (bei 18°) lag.

Eingehende Untersuchungen über die Deformation *kubischer* Metallkristalle bei von Raumtemperatur abweichenden Temperaturen liegen

[1]) I.: W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **61**, 767, 1930 (Cadmium). II.: W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ebenda **64**, 845, 1930 (Zink).

[2]) E. Schmid, ZS. f. Elektrochem. **37**, 447, 1931.

[3]) Eine bei der Dehnung von Zinkkristallen im Temperaturgebiet von 100 bis 200° C auftretende Streifung konnte bisher nicht gedeutet werden. Möglicherweise handelt es sich dabei ebenfalls um die Spuren neuer Translationsebenen.

bisher nicht vor. Karnop und Sachs[1]) stellten in orientierenden Versuchen fest, daß die Endlage von Aluminiumkristallen, die bei Temperaturen über 450° C gedehnt worden waren, nicht wie bei Raumtemperatur die [112]-Lage, sondern je nach der Ausgangsorientierung des Kristalles die [100]- oder [111]-Lage ist. Auf Grund der beobachteten Querschnittsänderungen wurde auf die Betätigung mehrerer Gleitsysteme geschlossen. Fließversuche haben Yamaguchi und Togino[2]) ausgeführt, ohne eine grundsätzliche Änderung im Verhalten gegenüber dem bei Zimmertemperatur festzustellen.

Im nachfolgenden beschreiben wir die Ergebnisse von Dehnungsversuchen an Aluminiumkristallen, die im Temperaturbereich von — 185

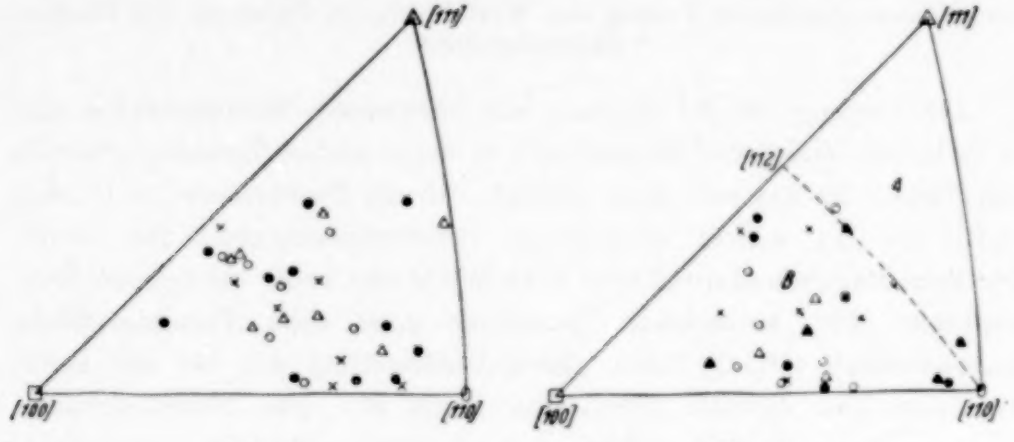


Fig. 1 a. Fig. 1 b.

Orientierung der untersuchten Kristalle.
a) ○ — 185° C, × 18° C, ● 100° C, △ 200° C.
b) ○ 300° C, × 400° C, ● 500° C, △ 600° C.

bis 600° C durchgeführt worden sind. Das zur Verfügung stehende Ausgangsmaterial hatte einen Reinheitsgrad von 99,63% (0,23% Fe, 0,14% Si). Die Kristalle wurden nach dem Rekristallisationsverfahren hergestellt. Der Durchmesser der Kristallstäbe betrug 2,5 mm. Die Lage des Kristallgitters in den Stäben wurde röntgenographisch bestimmt. Eine Übersicht über die Orientierungen der bei den verschiedenen Temperaturen untersuchten Kristalle geben die Fig. 1a und b. Die Zerreißversuche wurden in Schopperschen Festigkeitsprüfern mit einer anfänglichen Anspannungsgeschwindigkeit von 50 g/mm² in der Sekunde ausgeführt. Durch Einbau einer schon früher beschriebenen Zusatzvorrichtung

[1]) R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116, 1927; **42**, 283, 1927.
[2]) K. Yamaguchi u. S. Togino, Scient. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. **9**, 277, 1929.

(vgl. I) in die Zerreißmaschine konnte der zu untersuchende Kristall völlig in ein Bad der gewünschten Temperatur (flüssige Luft, Öl, Salpeter) gebracht werden.

I. Kristallographisch-geometrische Beschreibung der Vorgänge bei der Dehnung. Durch die Untersuchungen von Taylor und Elam[1]) sind die Vorgänge bei der Dehnung von Aluminiumkristallen bei Raumtemperatur klargelegt worden. Von den zwölf möglichen Translationssystemen (Translationsfläche (111), Translationsrichtung $[10\bar{1}]$) betätigt sich zunächst das durch größte Schubspannung ausgezeichnete. Die dabei eintretende Gitterdrehung besteht in einem Umfallen der Längsachse auf die als Translationsrichtung wirkende Flächendiagonale. Bevor diese Flächendiagonale jedoch erreicht wird, gelangt ein zweites Translationssystem in eine geometrisch gleich günstige Lage wie das zuerst wirksam gewordene, und die weitere Dehnung erfolgt nun durch abwechselnde Betätigung dieser beiden Systeme. Eine geringfügige Verspätung des zweiten Systems zeigt an, daß es bei der Dehnung etwas stärker verfestigt worden ist, als das wirksame Gleitsystem. Die Längsachse gedehnter Kristalle strebt einer Endorientierung parallel einer [112]-Richtung zu, die stabil gegenüber den beiden Gitterdrehungen ist. Bei Ausgangslagen der Längsachse unter kleinem Winkel zu Symmetrieebenen wurde gelegentlich schon vom Beginn der Dehnung ab die Betätigung mehrerer Oktaedertranslationssysteme beobachtet, in denen bei diesen Orientierungen nur wenig voneinander verschiedene Schubspannungen herrschen.

Der von Taylor und Elam beschriebene Allgemeinfall des Dehnungsvorganges ist von uns sowohl bei tiefen Temperaturen (— 185° C) als auch bei erhöhten Temperaturen (bis zu 400° C) stets wiedergefunden worden. Auch in bezug auf die Verspätung des zweiten Translationssystems zeigte sich kein merklicher Einfluß der Versuchstemperatur. Die Verfolgung der Gitterdrehung bei der Dehnung zeigte, daß stets innerhalb der Fehlergrenzen ($\sim 1^1/_2{}^0$) die Symmetrale um denselben Betrag (3°) überschritten wurde. Da die Größe der Überschreitung ein Maß des Unterschiedes der Verfestigung von wirksamer und latenter Translationsfläche darstellt, ergibt sich somit, daß dieser Verfestigungsunterschied im Bereich von — 185 bis 400° C weitgehend temperaturunabhängig ist.

Die Annäherung an die theoretische Endlage [112] bleibt zwischen — 185 und 400° C ungefähr gleich. In der Regel zerreißen die Kristalle

---

[1]) G. I. Taylor u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 643, 1923; **108**, 33, 1925.

bereits lange vor Erreichung dieser Endlage. Auch im Fließkegel der Kristalle ist bei diesen Temperaturen die Orientierung der Längsachse parallel [112] noch nicht vorhanden.

Sehr viel besser wird diese Endlage von Kristallen, die bei 400° C gedehnt sind, erreicht. Außer im Fließkegel wird sie hier gelegentlich auch schon im gleichmäßig gedehnten Teil von Kristallen beobachtet (vgl. Fig. 2). Neu hinzu kommt bei dieser Temperatur eine Endlage parallel der Raumdiagonalen im Fließkegel von Kristallen. Diese neue Endlage wird bei noch höherer Versuchstemperatur (500 bis 600° C) auch schon im gleichmäßig gedehnten Teil von Kristallen erreicht (Fig. 3). Voraussetzung

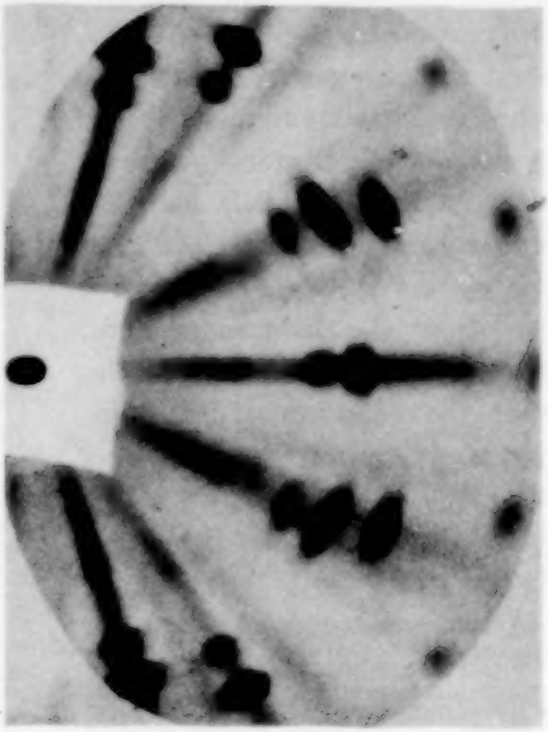


Fig. 2.
Endlage [112] eines bei 400° C gedehnten Aluminiumkristalls.
Mo-Strahlung.

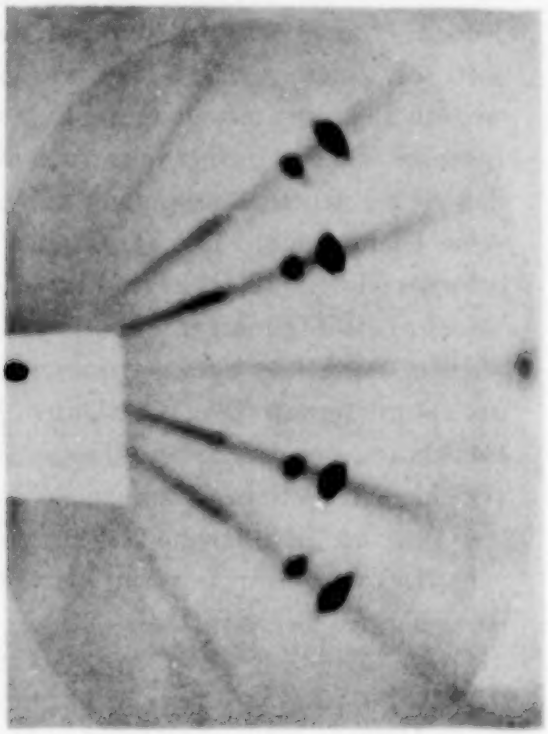


Fig. 3.
Endlage [111] eines bei 500° C gedehnten Aluminiumkristalls.
Mo-Strahlung.

dazu ist, daß die Ausgangsorientierung der Kristalle im Teil *A* des Orientierungsdreiecks (Fig. 1b) liegt.

Auch das Verhalten von Kristallen mit Orientierungen aus dem der Würfelachse [100] zu gelegenen Teil *B* des Orientierungsdreiecks weicht von dem für niedrigere Temperaturen charakteristischen ab. Die Orientierung der gedehnten Kristalle nähert sich hier der Würfelkante; eine Erreichung dieser Lage haben wir nicht beobachtet.

Zu den beiden Fällen, die zu einer Abweichung von dem Taylor-Elamschen Normalfall führen, ist noch zu bemerken, daß wiederholt auch schon vom Beginn der Dehnung ab die Gitterdrehung nicht der Betätigung des günstigst liegenden Oktaedertranslationssystems allein entspricht, sondern als Resultierende mehrerer gleichzeitig wirkender Translationen aufgefaßt werden muß.

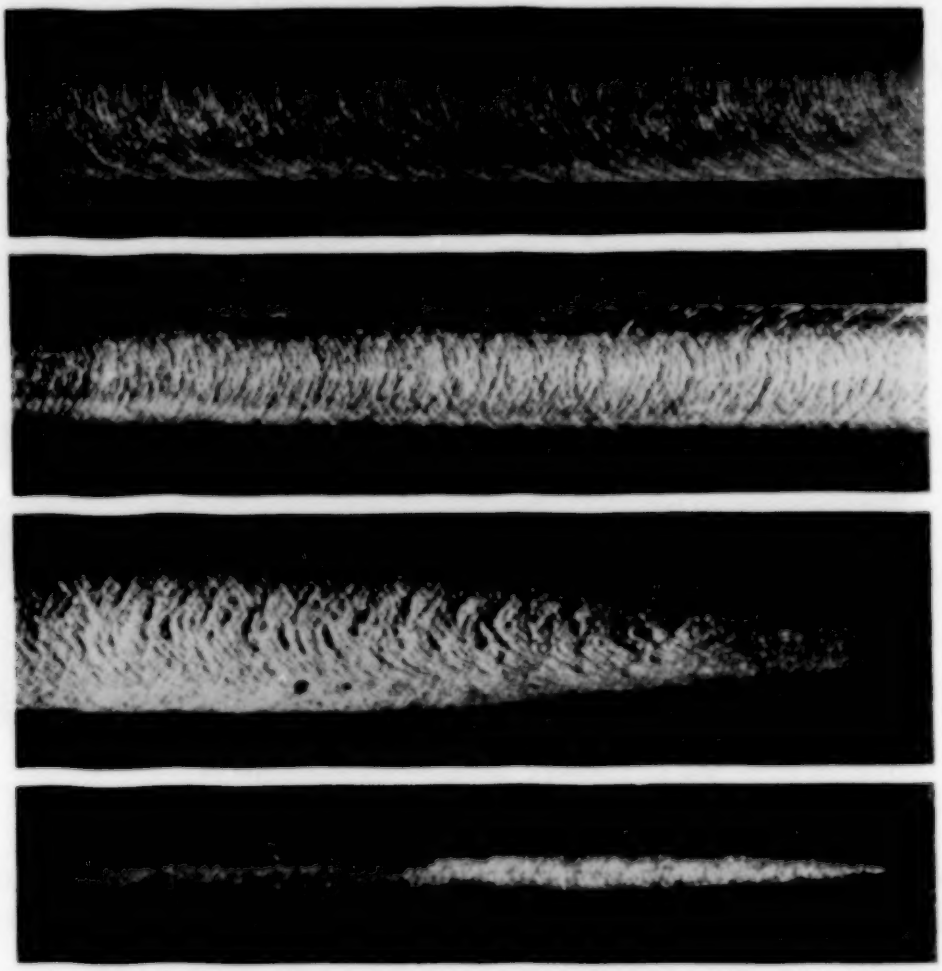


Fig. 4. Bei 400° C gedehnter Aluminiumkristall.
a) Einfache Oktaedergleitung. b) Doppelte Oktaedergleitung. c) und d) Neue Translation im Blick senkrecht und parallel der ursprünglichen Bandebene. $V = 6$.

Im Falle der Annäherung an die Raumdiagonale tritt mit der Abweichung von der gewohnten Gitterdrehung deutlich auch eine neue Formänderung der Kristalle auf (Fig. 4). Das Kristallband schnürt sich seitlich ein und zeigt im eingeschnürten Teil deutlich eine neue Translationsstreifung. Besonders klar tritt diese neue Streifung auf dem in Fig. 5 dargestellten Bild eines bei 600° C gedehnten Kristalls auf.

Die Bestimmung der Translationselemente der neuen Gleitung erfolgte auf röntgenographischem Wege. Die Translationsrichtung wurde durch eine Drehkristallaufnahme um die durch die Gestaltsänderung des Kristallbandes gegebene Richtung der Abgleitung erschlossen, die Translationsfläche durch eine Laueaufnahme senkrecht zur neuen Gleitebene. Fig. 6 und 7 stellen die so erhaltenen Bilder dar. Sie zeigen, daß *die Gleitrichtung die Flächendiagonale, die Gleitfläche der neuen Translation die Würfelfläche* ist. Die Betätigung der Würfelfläche als zweitbester Translationsfläche des Aluminiumkristalls gibt wieder ein Beispiel für die bisher

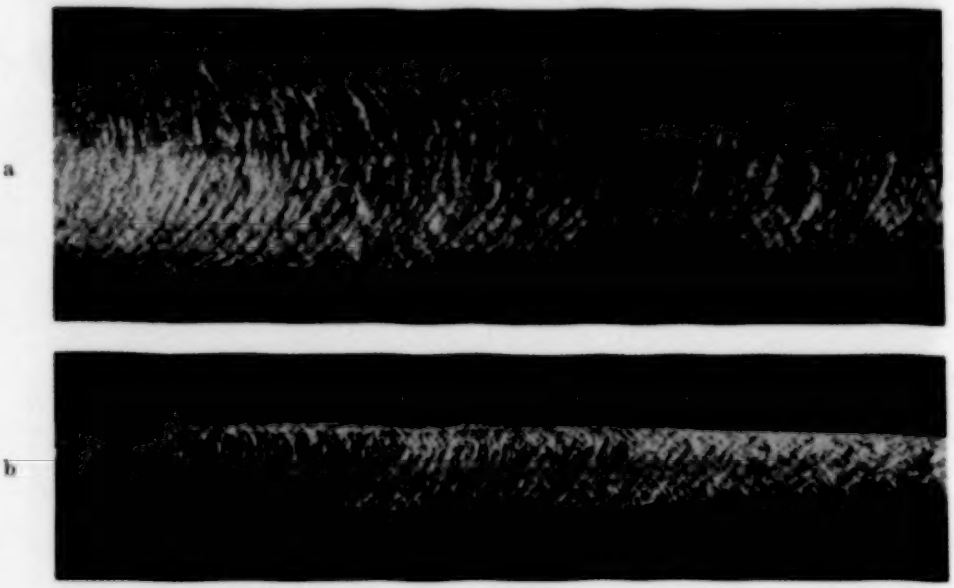


Fig. 5. Bei 600° C gedehnter Aluminiumkristall.
a) Einfache Oktaedergleitung. $V = 9$. b) Neue Translation. $V = 5$.

stets gefundene Beziehung zwischen Belegungsdichte und Gleitfähigkeit, da ja die Würfelfläche die zweit dichtest belegte Ebene kubisch-flächenzentrierter Kristalle darstellt.

Auch die oben erwähnte Abwanderung nach der Würfelkante beruht auf der Wirksamkeit mehrerer Translationssysteme während der Dehnung der Kristalle. Da die neue Streifung hier jedoch nur sehr schwach erkennbar ist, konnte eine analoge röntgenographische Analyse nicht durchgeführt werden. Es besteht jedoch kein Grund, hier an der Betätigung eines weiteren *Oktaedersystems* als neues Translationssystem zu zweifeln. Wie Fig. 8 zeigt, ist in dem in Frage stehenden Orientierungsgebiet (*B*) ja in vier Oktaedergleitsystemen (welchen drei verschiedene Oktaederflächen angehören) die wirksame Schubspannung ungefähr gleich groß. Für Orien-

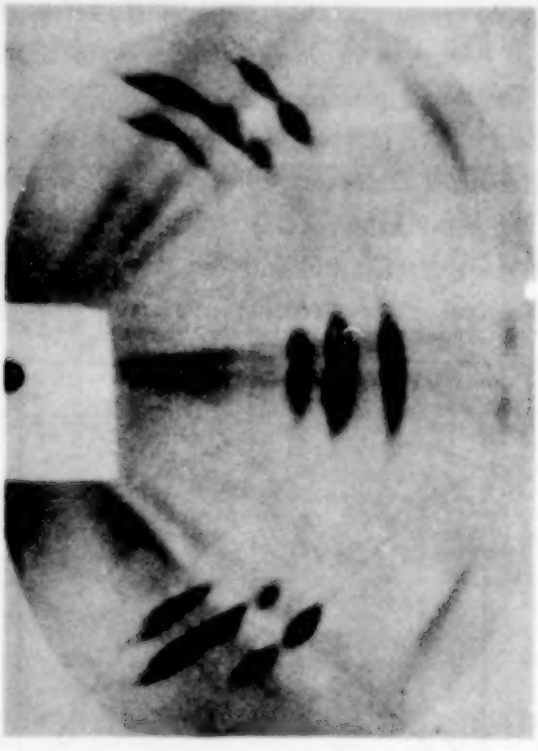


Fig. 6. Drehkristallaufnahme um die Translationsrichtung des neuen Translationssystems; [101] || Drehachse. Mo-Strahlung.

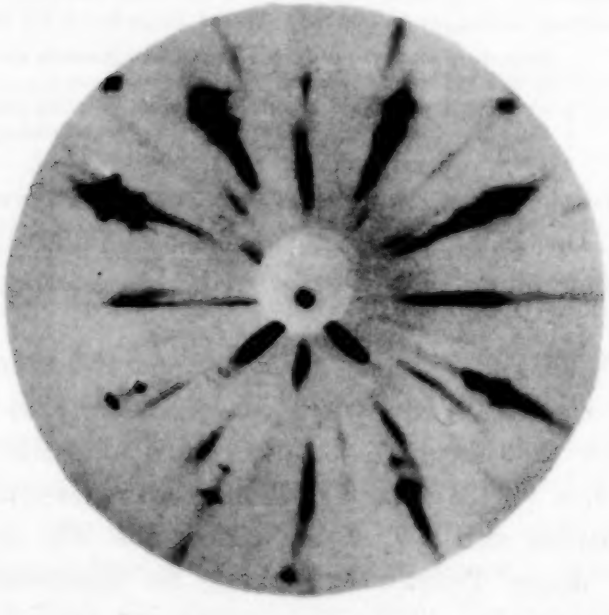


Fig. 7. Laueaufnahme senkrecht zur neuen Translationsfläche. Vierzähliges Bild.

tierungen in der Nähe von [112] sind dagegen die beiden geometrisch günstigst liegenden Oktaedersysteme gegenüber den nächstfolgenden stark bevorzugt, so daß hier ein kristallographisch ungleichwertiges Translationssystem mit ins Spiel kommen kann.

11. Dynamik der Translation. Bei der dynamischen Kennzeichnung der Oktaedertranslation ist zunächst hervorzuheben, daß das bei Raumtemperatur bei Aluminiumkristallen stets beobachtete Fehlen einer ausgeprägten Streckgrenze auch für alle anderen hier verwendeten Temperaturen gilt. Auf Angabe von Initialschubspannungen für Aluminiumkristalle

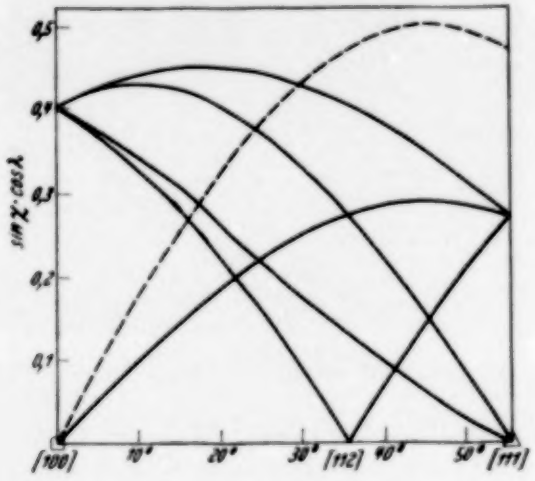


Fig. 8.
Geometrische Begünstigung verschiedener Translationssysteme (für Kristallorientierungen in der $(0\bar{1}1)$-Fläche zwischen [100] und [111]) [1]).
——— Oktaedergleitsysteme (jeder Kurve entsprechen zwei Systeme).
— — — Bestes Würfelgleitsystem.
χ = Winkel zwischen Zugrichtung und Translationsfläche.
λ = " " " " Translationsrichtung.

wurde daher verzichtet. Die Aluminiumkristalle stehen damit in bemerkenswertem Gegensatz zu den hexagonalen Metallkristallen, bei denen mit Temperaturerhöhung die Deutlichkeit der Streckgrenze erheblich zunimmt.

In Fig. 9 sind zunächst als Beispiel Gesamtdehnungskurven einer Reihe ähnlich orientierter Kristalle wiedergegeben. Man sieht, daß die Verfestigung mit steigender Temperatur stark abnimmt, daß aber die Dehnung zwischen —185 und 300° C merklich konstant bleibt. Auch hierin unterscheiden sich die Aluminiumkristalle von den hexagonalen Kristallen, bei denen Temperaturerhöhung im allgemeinen mit starker

[1]) Vgl. W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. techn. Phys. **12**, 71, 1931.

Vergrößerung der Dehnung verknüpft ist. Eine starke Zunahme erfährt das Ausmaß der Dehnung bei 400 und 500° C; es folgt bei 600° C ein erhebliches Wiederabsinken, das darauf zurückzuführen ist, daß sich hier zufolge des frühzeitigen Hinzutretens neuer Translationen die primäre und sekundäre Oktaedertranslation nicht voll auswirken können. Durch eintretende Rekristallisation ist der Ablauf der Dehnung in keinem Falle, auch nicht bei

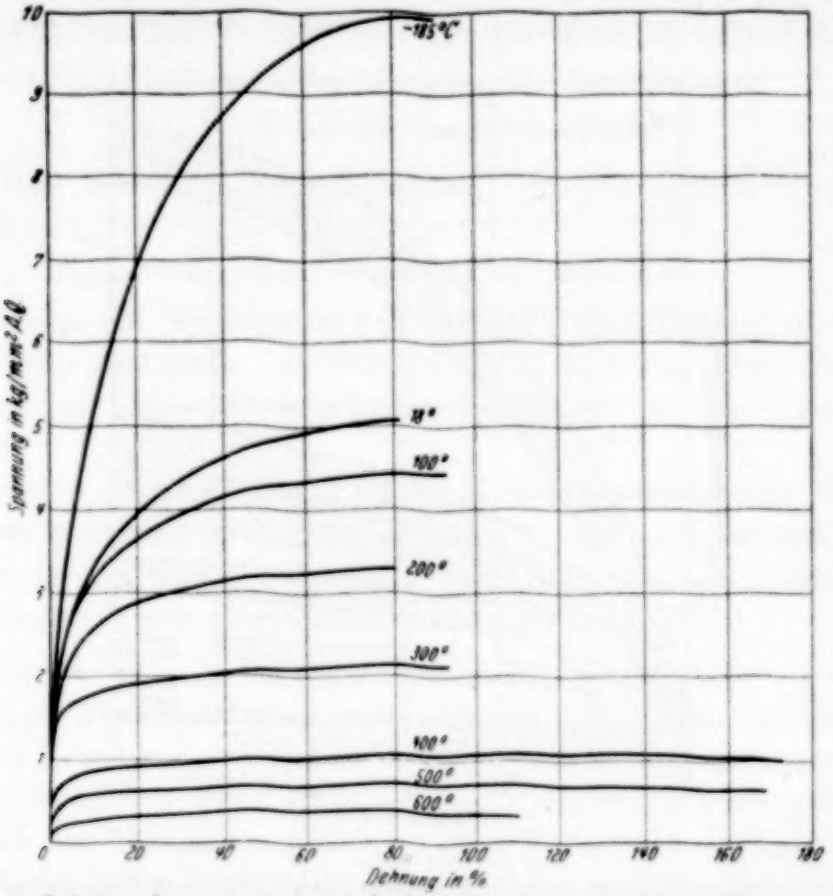


Fig. 9. Dehnungskurven von Aluminiumkristallen bei verschiedenen Temperaturen. $82^0\,50' \leqq \varrho_1 \leqq 89^0\,30'$; $51^0\,40' \leqq \varrho_2 \leqq 62^0\,40'$; $28^0 \leq \varrho_3 \leq 38^0\,20'$ (ϱ_i = Neigungswinkel der Längsachse zu den drei Würfelachsen).

600° C, gestört worden. Lediglich an der äußersten Spitze der Fließkegel wiesen die bei 500 und 600° C gedehnten Kristalle Kornzerfall auf.

In Fig. 10 sind alle aufgenommenen Dehnungskurven als „Verfestigungskurven" wiedergegeben, soweit es sich um die primäre Oktaedertranslation (Abgleitung auf dem zuerst wirksam gewordenen System) handelt. Die in die Figur eingezeichneten Streubereiche umfassen je acht bis zehn Einzelkurven. Wenn auch der Beginn ausgiebiger Translation wegen der Unschärfe der Streckgrenze nicht zahlenmäßig angegeben werden kann, so

ist doch aus der Figur erkennbar, daß der Einfluß der Temperatur von derselben Größenordnung ist, wie bei den hexagonalen Metallen. Jedenfalls genügt auch bei —185° C bereits eine Schubspannung von ~ 800 g/mm² zur Herbeiführung deutlicher Oktaedertranslation. Im Gegensatz zur verhältnismäßig geringen Temperaturabhängigkeit des Dehnungsbeginns weist der Anstieg der Schubfestigkeit mit zunehmender Abgleitung ungefähr die gleiche *starke* Abhängigkeit von der Versuchstemperatur auf, wie sie von den Untersuchungen an hexagonalen Metallen her bekannt ist.

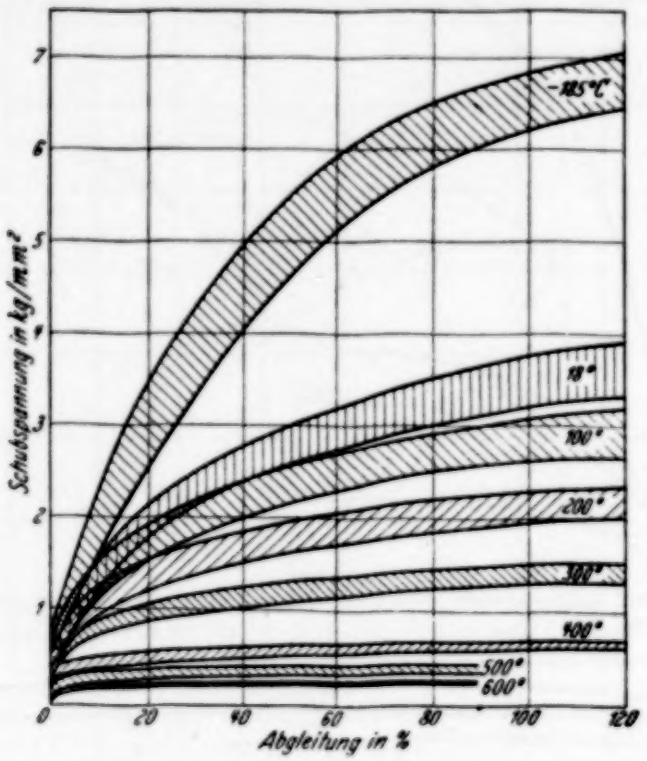


Fig. 10.
Verfestigungskurven von Aluminiumkristallen bei verschiedenen Temperaturen.

Auch hier ist eine zahlenmäßige Darstellung durch Angabe von Verfestigungskoeffizienten unmöglich, da eine Annäherung der Verfestigungskurven durch gerade Linien nicht zulässig ist. Die von uns für Raumtemperatur erhaltene Verfestigungskurve liegt zwischen den von Karnop und Sachs[1]) und den von Weerts[2]) angegebenen Mittelkurven.

Ebensowenig wie für das Oktaedergleitsystem können wir für das bei hohen Temperaturen auftretende Würfelgleitsystem die Initialschubfestigkeit angeben. Wohl aber können wir aus der Gitterlage, bei der sicher die

[1]) R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116, 1927.
[2]) J. Weerts, Forschungsarb. d. Ver. d. Ing., Heft 323, 1929.

Würfelgleitung einsetzt, eine Abschätzung ihrer Gleitfähigkeit im Verhältnis zu der einer Oktaederfläche durchführen. Allerdings handelt es sich dabei vorläufig noch um gedehnte Kristalle, so daß das entsprechende Verhältnis im unversehrten Ausgangskristall nicht notwendig dasselbe zu sein braucht. Der Abschätzung legen wir die Tatsache zugrunde, daß in der zunächst durch Oktaedertranslation erstrebten Endlage [112] Würfelgleitung einsetzt, die zur neuen Endlage [111] führt. Im Falle einer Zugrichtung parallel [112] herrscht, wenn Z die angelegte Spannung ist, in den zwei günstigsten Oktaedertranslationssystemen eine Schubspannung

$$S_{(111)} = Z \,.\, \sin 28^0 \,.\, \cos 30^0 = 0{,}408\, Z,$$

im günstigst liegenden Würfelgleitsystem (vgl. die gestrichelte Kurve in Fig. 8)

$$S_{(100)} = Z \,.\, \sin 54^0\,44' \,.\, \cos 54^0\,44' = 0{,}471\, Z.$$

Das Eintreten der Würfelgleitung in der [112]-Lage sagt demnach aus, daß die Schubfestigkeit der Würfelfläche in Richtung einer Flächendiagonalen die eines Oktaedertranslationssystems nur um etwa 15% übertrifft.

Welche technische Bedeutung dieser hier nachgewiesenen Würfeltranslation zukommt, kann heute noch nicht beantwortet werden. Insbesondere ist die Frage nach ihrem Anteil beim Zustandekommen der Deformationstexturen polykristallinen Materials noch offen.

Zusammenfassung. Die Untersuchung der Dehnung von Aluminiumkristallen im Temperaturgebiet von — 185 bis 600° C zeigt, daß das Verhalten der Kristalle sich bei etwa 400° C in auffälliger Weise ändert. Im Temperaturgebiet bis 400° C bleibt der von Taylor und Elam beschriebene Normalfall der Translation bestehen. Eine Temperaturabhängigkeit des Unterschiedes in der Verfestigung von wirksamem und latentem Oktaedergleitsystem ist nicht festzustellen. Das Ausmaß der Dehnung nimmt in diesem Temperaturgebiet mit steigender Temperatur nicht zu. Auch die Ausbildung einer Streckgrenze wird bei Temperaturerhöhung keineswegs schärfer. Die Temperaturabhängigkeit der Verfestigung ist ungefähr gleich der früher an hexagonalen Metallkristallen gefundenen.

Bei Temperaturen oberhalb 400° C zeigen die Kristalle je nach ihrer Orientierung verschiedenes Verhalten. Bei Kristallen mit Ausgangsorientierungen aus dem Gebiet zwischen Raumdiagonale, Flächendiagonale und [112]-Richtung tritt im Anschluß an die Oktaedergleitung eine neue Translation nach der Würfelfläche (mit der Flächendiagonalen als Gleitrichtung) auf, die es mit sich bringt, daß die Endlage derart orientierter

Kristalle nicht mehr die [112]-Lage, sondern die Raumdiagonale ist. Eine Abschätzung der Gleitfähigkeit dieses neuen Translationssystems zeigt, daß seine Schubfestigkeit (allerdings nach vorangegangener Oktaedergleitung) nur um etwa 15% größer ist als die des Haupttranslationssystems. Auch bei Orientierungen aus dem Gebiet zwischen Würfelkante, Flächendiagonale und [112]-Richtung treten bei den hohen Temperaturen neue Translationen auf, die eine Abweichung der Endlage von der [112]-Richtung zur Würfelkante hin bedingen. Hier dürfte es sich um Betätigung weiterer Oktaedertranslationssysteme handeln.

Fräulein H. Möbes hat uns bei der Durchführung dieser Arbeit bestens unterstützt, wofür wir ihr herzlichen Dank sagen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Bewilligung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

Der Schroteffekt nach der Quantenmechanik.

Von **Herbert Fröhlich** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1931.)

Der Schroteffekt wird quantenmechanisch berechnet. Man erhält zum klassischen Wert ein Zusatzglied, das aber unter normalen Verhältnissen unter der Meßgenauigkeit liegt.

Die nach der Quantenmechanik (Fermistatistik) gewonnene Gleichung für den Richardsoneffekt ist etwas verschieden von der klassischen (Maxwellstatistik) $\left(A_1\, T^2\, e^{-\frac{W_a-\overline{W}}{kT}}\right.$ bzw. $\left. A_2\, T^{1/2}\, e^{-\frac{W_a}{kT}}\right)$.

Ebenso wird man auch für die Stromschwankungen nach der Quantenmechanik einen anderen Wert als den klassischen erwarten, entsprechend den verschiedenen Schwankungen eines Fermischen und eines Maxwellschen Gases. Die von Schottky abgeleitete klassische Formel[1]) ist im wesentlichen durch das endliche Elementarquantum e bedingt. Dagegen wird wohl die entsprechende quantenmechanische Formel neben diesem groben Atomismus, der einfach die Existenz einzelner kleinster Teilchen darstellt, auch noch von dem feineren, durch das Wirkungsquantum h bedingten Atomismus abhängen. Es wird sich zeigen, daß die quantenmechanische Formel nur wenig von der klassischen abweicht. Es ist aber interessant zu sehen, welcher Art diese Korrektur ist.

Durchführung der Rechnungen. Gegeben sei ein Metall von der Temperatur T, Oberfläche senkrecht zur X-Richtung. Gesucht werden die Stromschwankungen des in der X-Richtung austretenden Stromes J.

Die Rechnung werde der Einfachheit halber zunächst eindimensional (X-Komponente) durchgeführt. Die Hinzunahme der Y- und Z-Richtungen kann nach der eigentlichen Schwankungsrechnung erfolgen, weil diese Komponenten natürlich keine Schwankungen des Stromes J ergeben.

Die Rechnungen werden mit Hilfe des quantenmechanischen Mehrkörperproblems im dreidimensionalen Raum (Quantelung der Amplituden), wie es von Dirac und Jordan entwickelt wurde, durchgeführt.

Es möge nur ein diskretes Spektrum vorhanden sein. Das kann dadurch erreicht werden, daß man sich das Metall Q (Elektronenquelle) und den Empfänger S (Senke) zwischen zwei unendlich hohe Potentialschwellen vom Abstand L gebracht denkt.

---

[1]) W. Schottky, Ann. d. Phys. **57**, 541, 1918; **68**, 157, 1922.

Für das ganze Problem sind diese Potentialschwellen natürlich unwesentlich, sie vereinfachen nur die Rechnung.

Die Wellenfunktion des Elektronenstromes von Q nach S lautet:

$$\psi = \sum_{0}^{\infty} \frac{a_k}{\sqrt{L}} e^{i k x + i \omega t}. \tag{1}$$

Dabei ist

$$\left.\begin{aligned} k &= \frac{n\pi}{L}, \qquad n = 1, 2, 3 \ldots \\ a_k^* a_k &= N_k = 0, 1, \quad a_k a_k^* = 1 - N_k \quad \text{(Fermistatistik)}, \\ \overline{a_k^* a_k} &= \overline{N_k} = \text{Mittlere Elektronenzahl mit der Energie } W_k = \frac{2\pi}{h}\omega \\ &= \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} + W_a = \text{konst.} f, \text{ wo } f = \text{Fermiverteilung}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Wahl des Nullpunktes der Energie ist aus Fig. 1 zu sehen. W_a = Höhe der Potentialschwelle des Metalls. Für $W < W_a$ wird k

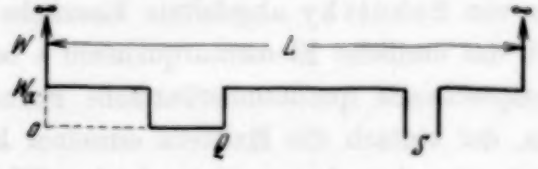


Fig. 1.

imaginär; der zugehörige Strom verschwindet also und die entsprechenden Reihenglieder können in (1) weggelassen werden[1]).

Die zu (1) gehörige Stromstärke ist:

$$J = \frac{e}{m}\frac{h}{4\pi}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\psi\right) = \frac{D}{L}\sum_{k,k'} e^{i(k'-k)x + i(\omega-\omega')t}(k'+k)\, a_k^* a_{k'}.$$

Dabei ist

$$\left.\begin{aligned} D &= \frac{e}{m}\frac{h}{4\pi}, \\ &\text{mittlere Stromstärke} \\ \bar{J} &= \frac{D}{L}\sum_k 2kN_k, \\ &\text{mittlere Stromstärke in der kleinen Zeit}^2) \ \tau \\ J_\tau &= \frac{1}{2\tau}\int_{t-\tau}^{t+\tau} J\, d\tau = \frac{D}{L}\sum_{k,k'} e^{i(k'-k)x + i(\omega'-\omega)t} a_k^* a_{k'} \frac{\sin(\omega-\omega')\tau}{(\omega-\omega')\tau}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) Vgl. hierzu H. Fröhlich, Ann. d. Phys. 7, 103, 1930.

[2]) Über die Einführung von τ vgl. W. Schottky, a. a. O.

Hieraus erhält man die Stromschwankung

$$\Delta J = J_\tau - \bar{J} = \frac{D}{L} \sum_{k \neq k'} e^{i(k'-k)x + i(\omega'-\omega)t} (k'+k) a_k^* a_{k'} \frac{\sin(\omega-\omega')\tau}{(\omega-\omega')\tau}.$$

Das Schwankungsquadrat wird

$$\Delta J^2 = \frac{D^2}{L^2} \sum_{\substack{k \neq k' \\ l \neq l'}} e^{i((k'-k)-(l'-l))x + i((\omega'-\omega)-(\mu'-\mu))t} (k'+k)(l'+l) a_k^* a_{k'} a_{l'} a_l^* \cdot \frac{\sin(\omega-\omega')\tau}{(\omega-\omega')\tau} \frac{\sin(\mu-\mu')\tau}{(\mu-\mu')\tau}.$$

Das mittlere Schwankungsquadrat ergibt sich durch Mittelung über x und t:

$$\overline{\Delta J^2} = \frac{D^2}{L^2} \sum_{k \neq k'} (k'+k)^2 a_k^* a_{k'}^2 a_k^* \frac{\sin^2(\omega-\omega')\tau}{(\omega-\omega')^2 \tau^2}.$$

Zur Auswertung werde die Summe in ein Integral verwandelt, indem man L unendlich groß werden läßt. $a_k^* a_k$ und $a_k a_k^*$ können nur die Werte 0 und 1 annehmen. Bei der Integration müssen diese Größen durch Mittelwerte über kleine k-Intervalle ersetzt werden. Man erhält

$$\overline{\Delta J^2} = \frac{\Delta^2}{\pi^2} \int_0^\infty\int dk\, dk' (k'+k)^2 \overline{a_k^* a_{k'}^2 a_k^*} \frac{\sin^2(\omega-\omega')\tau}{(\omega-\omega')^2\tau^2}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi^2} \int_{\omega_a}^\infty\int d\omega\, d\omega' \frac{\left(\sqrt{\omega'-\omega_a} + \sqrt{\omega-\omega_a}\right)^2}{\sqrt{(\omega'-\omega_a)(\omega-\omega_a)}} \overline{a_\omega^* a_{\omega'}^2 a_\omega^*} \frac{\sin^2(\omega-\omega')\tau}{(\omega-\omega')^2\tau^2}.$$

Hier wurde gesetzt

$$\frac{h}{4\pi m} k^2 + \omega_a = \omega$$

[vgl. Gleichung (2)]. Die Integration über ω und ω' wird übergeführt in eine Integration über ω und $\Delta\omega = \omega' - \omega$

$$\int_{\omega_a}^\infty\int d\omega\, d\omega' = \int_{\omega_a}^\infty d\omega \int_{\omega_a - \omega}^\infty d(\Delta\omega).$$

Nun ist $\tau \ll \frac{1}{\omega}$, denn τ ist von der Größenordnung der elektrischen Schwingungen, mit denen die Messungen durchgeführt werden. Es wird also

$$\int_{\omega_a - \omega}^\infty d(\Delta\omega)\, g(\omega, \Delta\omega) \frac{\sin^2 \Delta\omega\tau}{(\Delta\omega\cdot\tau)^2} \sim g(\omega, 0) \cdot \frac{\pi}{\tau},$$

falls g eine langsam veränderliche Funktion ist. Also ist:

$$\overline{\Delta J^2} = \frac{e^2}{\pi\tau}\int_{\omega_a}^{\infty} d\omega\, \overline{a_\omega^* a_\omega^2 a_\omega^*} = \frac{e^2}{\pi\tau}\int_{\omega_a}^{\infty} d\omega\, (\overline{N_\omega} - \overline{N_\omega^2}) = I - II.$$

Hier erfolgt am besten der Übergang zu drei Dimensionen. Man hat zu setzen $\overline{N_\omega}$ = mittlere Elektronenzahl mit einer Energie $\frac{h}{2\pi}\omega$ in der X-Richtung, bei beliebiger Energie in einer anderen Richtung. Also wegen Gültigkeit der Fermiverteilung

$$\overline{N_\omega} = c \cdot \int_0^{\infty} \frac{d\varrho}{\frac{1}{A} e^{\frac{\omega+\varrho}{\gamma}} + 1} = c\gamma h_2 (1 + B) \sim c\gamma B,$$

wo $\gamma = \frac{2\pi k T}{h}$ ist, $B = e^{-\frac{\omega-\bar{\omega}}{\gamma}} \ll 1$, weil $\omega > \omega_a$ und $\bar{\omega} < \omega_a$, $\bar{\omega}$ ist gegeben durch $e^{\frac{\bar{\omega}}{\gamma}} = A$. $\frac{h}{2\pi}\varrho = Y$ und Z Komponente der Energie-Bestimmung von c: Mittlere Stromstärke nach Gleichung (3):

$$\overline{J} = \frac{e}{\pi}\int_{\omega_a}^{\infty} d\omega\, \overline{N_\omega} = \frac{e}{\pi} c\gamma \int_{\omega_a}^{\infty} e^{-\frac{\omega-\bar{\omega}}{\gamma}} d\omega = \frac{e}{\pi} c\gamma^2 e^{-\frac{\omega_a-\bar{\omega}}{\gamma}}.$$

Nun ist bekanntlich

$$\overline{J} = l_2 l_3 \frac{4\pi e m}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{W_a - \bar{W}}{kT}}\ ^{1}),$$

$l_2 l_3$ = Metalloberfläche. Daraus ergibt sich

$$c = \frac{m}{h} l_2 l_3.$$

Ferner ist

$$\overline{N_\omega^2} = c\int \frac{d\varrho}{\left(\frac{1}{A} e^{\frac{\omega+\varrho}{kT}} + 1\right)^2} = c\gamma\left(h_2(1+B) - \frac{B}{1+B}\right) \sim c\gamma B^2.$$

Also berechnet sich

$$I = \frac{e}{\tau}\overline{J},\ II = \frac{h^3}{8\pi m}\frac{\bar{i}}{(kT)^2}\frac{1}{\tau}\overline{J};$$

---

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, Gleichung 53b, 1927.

$\bar{i}$ = Stromdichte. Das mittlere quantenmechanische Schwankungsquadrat ist also:

$$\overline{\Delta J^2} = I - II = \frac{1}{\tau}\left(e\bar{J} - \frac{h^3}{8\pi m}\frac{\bar{i}}{(kT)^2}\bar{J}\right).$$

Die entsprechende klassische Formel lautet:

$$\overline{\Delta J^2} = \frac{e}{\tau}\bar{J}.$$

Es ist natürlich immer $II < I$. Führt man die Stromdichte

$$\bar{i} = \frac{4\pi e m}{h^3}(kT)^2 e^{-\frac{W_a - \overline{W}}{kT}}$$

ein, so ist $\frac{II}{I} = 0$ für $T = 0$, $\frac{II}{I} = \frac{1}{2}$ für $T \to \infty$.

Für die erreichbaren Werte von i dürfte das quantenmechanische Zusatzglied unter der experimentell erreichbaren Genauigkeit liegen. Es ist in Übereinstimmung mit den allgemeinen Grundlagen der Quantenmechanik und hier besonders deutlich zu sehen, daß für $h = 0$ oder $m = \infty$ die Formel in die klassische übergeht. Es sei noch bemerkt, daß II (natürlich positiv genommen) die Schwankungen einer den gegebenen Verhältnissen entsprechenden klassischen Wellenstrahlung darstellt.

Der Notgemeinschaft danke ich für Gewährung eines Forschungsstipendiums.

München, Institut für theoretische Physik, 20. Juli 1931.

Die kontinuierliche Absorption in Lithium- und Natriumdampf.

Experimentelle und theoretische Untersuchungen.

Von **B. Trumpy** in Trondheim, zurzeit Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1931.)

Es werden die Resultate einer Messung des Grenzkontinuums der Lithiumhauptserie mitgeteilt. Durch photometrische Messungen ist die $\frac{df}{dE}$-Kurve von der Seriengrenze $E = 0$ bis $E = 0{,}03$ gemessen. $\frac{df}{dE}$ scheint mit wachsendem E-Wert etwas abzunehmen, die Variation ist aber ziemlich klein, 5%, und ist mit der Meßgenauigkeit vergleichbar. Dies stimmt innerhalb der Berechnungsfehler mit den früheren ausgeführten wellenmechanischen Berechnungen überein. Die Resultate für Lithium werden mit den früher gefundenen Resultaten für das Natriumkontinuum verglichen. Die $\frac{df}{dE}$-Kurve sinkt mit wachsendem Abstand von der Seriengrenze für Natrium viel rascher als für Lithium. Um zu untersuchen, ob die Theorie diese charakteristische Tatsache richtig wiedergibt, haben wir auch eine wellenmechanische Berechnung der Intensität des Natriumkontinuums ausgeführt. Die theoretischen und experimentellen Resultate stimmen gut überein.

1. Einleitung. In früheren Arbeiten haben wir die Intensitäten der Lithium-Hauptserienlinien gemessen[1]), und für die ersten Linien auch eine Berechnung der Intensitäten ausgeführt[2]). Weiter haben wir[3]) den Verlauf der kontinuierlichen Absorption bei der Hauptseriengrenze berechnet. In der vorliegenden Arbeit werden wir über die Resultate einer experimentellen Untersuchung dieser kontinuierlichen Grenzabsorption berichten, die angestellt ist, um die theoretischen Aussagen der Arbeit III zu prüfen. Leider ist es wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht gelungen, eine entscheidende Prüfung durchzuführen. Theoretisch erstreckt sich nämlich die Grenzabsorption meßbar bis zum Abstand

$$E = \frac{\nu}{R} - 0{,}396 = \text{ung. } 2$$

von der Seriengrenze, während die Durchdringungsfähigkeit der Apparatur für ultraviolettes Licht den Experimenten schon bei $E = 0{,}03$ eine Grenze setzt. Es ist also nur ein recht kleiner Bruchteil der Grenzabsorption, der

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **44**, 575, 1927; **57**, 787, 1929.
[2]) B. Trumpy, ebenda **61**, 54, 1930, siehe auch **50**, 228, 1928.
[3]) B. Trumpy, ebenda **54**, 372, 1929.

durch unsere spektrographischen Untersuchungen bestimmt werden kann, und der Wert der Untersuchung wird dadurch etwas eingeschränkt. Auf die Schlußfolgerungen, die trotzdem aus den Versuchen gezogen werden können, kommen wir in folgenden Paragraphen zurück. Da ein deutlicher Unterschied zwischen dem Intensitätsverlauf des Grenzkontinuums für Lithium und Natrium besteht, haben wir die $\frac{df}{dE}$-Kurve auch für das Natriumkontinuum wellenmechanisch berechnet, um festzustellen, ob dieser Unterschied von der Theorie richtig wiedergegeben wird. Es zeigt sich, daß die theoretischen und experimentellen Befunde innerhalb der Rechnungs- und Meßgenauigkeit in zufriedenstellender quantitativer Übereinstimmung stehen.

2. Experimentelles. Die angewandte Apparatur sowie die Methode sind in früheren Arbeiten[1]) beschrieben worden. Das eiserne Absorptionsrohr wurde während des Versuchs an den mit Quarzfenstern verschlossenen Enden mit Wasser gekühlt. Mit Hilfe einer konstanten Lichtquelle, die ebenfalls an anderer Stelle beschrieben ist[2]), wurden auf derselben Platte ein paar Lithiumabsorptionsspektren und eine Reihe von Vergleichsspektren aufgenommen. Die Vergleichsspektren wurden mit Expositionszeiten, die im Verhältnis 1 : 2 : 3 : 4 : 6 : 8 standen, photographiert und mit bekannter Schwarzschildscher Konstante p konnten dann die Schwärzungsintensitätskurven für die Platte ermittelt und mit Hilfe eines Mikrophotometers die Absorptionskoeffizienten ($n\varkappa$) an jeder Stelle bestimmt werden.

$$n\varkappa = \frac{\lambda}{4\pi l} \ln \frac{J_0}{J}, \tag{2, 1}$$

wo J_0 und J die zwei gemessenen Intensitäten, l die Länge der absorbierenden Schicht, λ die Wellenlänge und $n\varkappa$ den Absorptionskoeffizienten bedeuten.

Weiter ist nach Füchtbauer[3]) und Ladenburg[4])

$$\frac{df}{d\nu} = \frac{4m\nu}{Ne^2} n\varkappa. \tag{2, 2}$$

Mit $E = \frac{\nu}{R} - 0{,}396$ bekommen wir also

$$\frac{df}{dE} = \frac{Rmc}{\pi N e^2 l} \ln \frac{J_0}{J}, \tag{2, 3}$$

---

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **44**, 574, 1927.
[2]) B. Trumpy, ebenda **47**, 806, 1928.
[3]) Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920.
[4]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.

d. h. $\frac{df}{dE}$ ist $\ln\frac{J_0}{J}$ direkt proportional. Wir haben wegen des unbekannten Druckes des Lithiumdampfes auf eine Absolutbestimmung von $\frac{df}{dE}$ verzichtet. Was uns am meisten interessiert, ist ja auch die Variation von $\frac{df}{dE}$ mit wachsendem E.

Die Lithiumabsorptionsspektren wurden immer mit derselben Expositionszeit wie das stärkste Vergleichsspektrum aufgenommen, und mit bekannter Schwärzungsintensitätskurve konnte der Absorptionskoeffizient dann an jeder Stelle des Spektrums bestimmt werden. Eine bessere Methode besteht darin — anstatt mehrere Spektren mit verschiedenen Expositionszeiten zu photographieren — Vergleichsspektren

Fig. 1.
Lithiumabsorptionsspektrum.

mit Hilfe von Stufenkeilen bekannter Lichtschwächungen aufzunehmen. Diese Methode wurde zuletzt mit übereinstimmenden Resultaten in mehreren Fällen angewandt.

Der Quarzspektrograph war mit einem Féryprisma von Heele versehen, und hatte um 2500 Å eine Dispersion um 5 Å/mm.

3. Resultate. Fig. 1 ist eine unserer Lithiumaufnahmen. Die bei der Seriengrenze beginnende Absorption ist gut bemerkbar. Fig. 2 stellt zwei charakteristische Schwärzungskurven dar. Als Abszisse ist die Wellenlänge, als Ordinate die Schwärzung in Elektrometerausschlägen des Photometers aufgetragen. Die Schwärzungskurven von drei Vergleichsspektren (I, II und III) und ein Lithiumabsorptionsspektrum (gestrichelte Kurve) sind in die Figur eingezeichnet. Das Lithiumspektrum Li ist bei niedriger Temperatur des absorbierenden Dampfes aufgenommen worden. Die Vergleichsspektren I, II und III sind mit Expositionszeiten, die im Verhältnis 4 : 2 : 1 stehen, und das Lithiumspektrum mit derselben Expositionszeit wie I aufgenommen.

Es tritt bei Lithium dasselbe Verhalten auf wie bei Natrium. Außer dem Grenzkontinuum zeigt Fig. 2 auch einen Bereich von Absorption zwischen den Serienlinien. Bei niedriger Temperatur, d. h. kleinerem

Druck des absorbierenden Dampfes, kann diese Absorption jedoch nicht mehr nachgewiesen werden. Wie bei unseren Natriumversuchen wurde aus diesem Grunde das Grenzkontinuum bei kleinen Dampfdrucken untersucht, indem die Absorption zwischen den Linien dann nach größeren Wellenlängen zurückgedrängt war und keine störende Einwirkung auf die Grenzabsorption ausübte. Wir haben deshalb unsere Aufnahme mit Anwendung eines ziemlich langen Absorptionsrohres (70 cm) gemacht. Mit der Untersuchung der Absorption zwischen den Linien werden wir uns

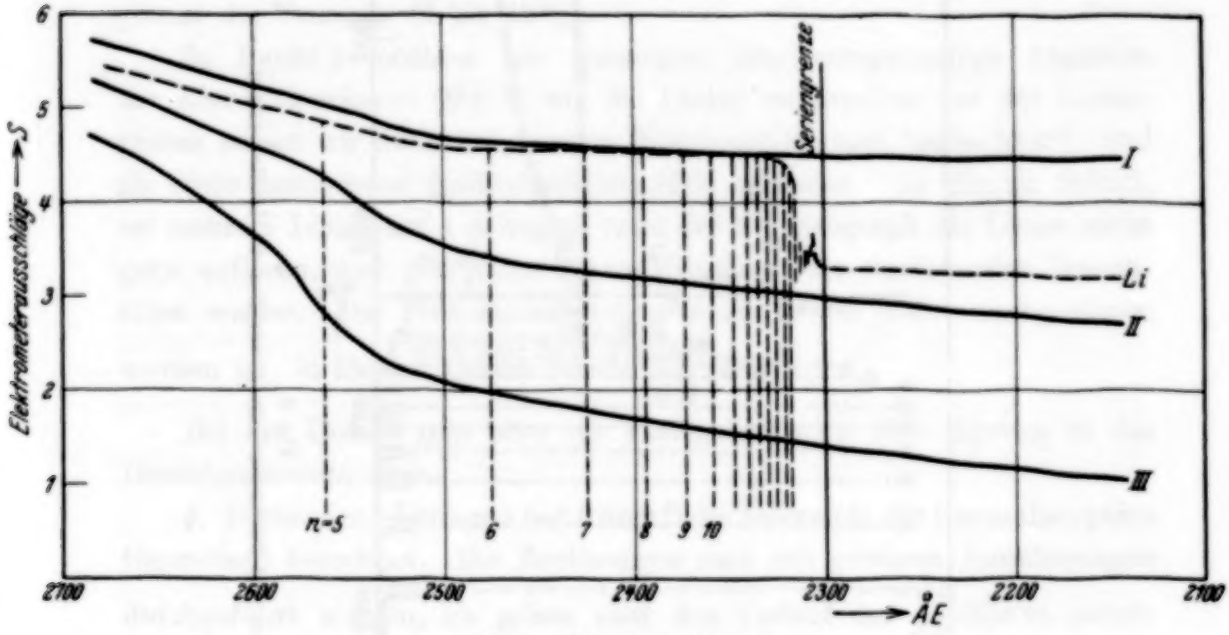


Fig. 2. Schwärzungskurven.
I, II, III: Vergleichsspektren. — — — Lithiumspektrum.

hier nicht beschäftigen; wahrscheinlich handelt es sich um eine Molekülabsorption von Lithium oder Lithiumverbindungen. Da aber bei niedrigen Temperaturen diese Absorption zwischen den letzten Linien nicht nachgewiesen werden konnte, dürfen wir annehmen, daß die auf der anderen Seite der Seriengrenze gemessene Schwächung des Lichtes in vollem Umfange der kontinuierlichen Grenzabsorption zugeschrieben werden kann. In Fig. 3 sind die Meßresultate in einer charakteristischen Kurve wiedergegeben. Längs der Ordinate ist $C \frac{df}{dE}$ (C = Konstante) und längs der Abszisse E aufgetragen.

Die Beobachtungen des Grenzkontinuums umfassen den Bereich $\frac{\nu}{R} = 0{,}396$ (Seriengrenze) bis $\frac{\nu}{R} = 0{,}423$, und innerhalb dieses recht

kleinen Bereiches ist also die Variation von $\frac{df}{dE}$ sehr unbedeutend. Zwar können wir ein kleines Absinken der $\frac{df}{dE}$-Werte mit wachsendem

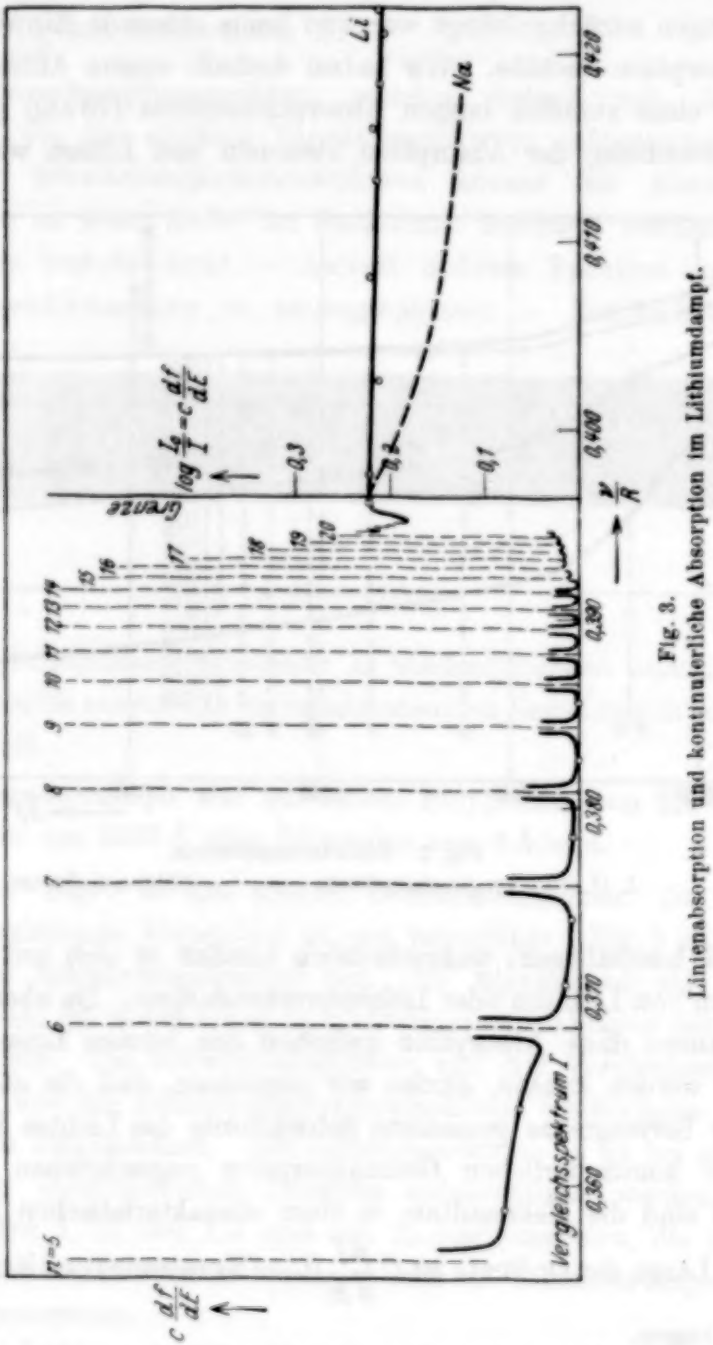


Fig. 3.
Linienabsorption und kontinuierliche Absorption im Lithiumdampf.

Abstand von der Seriengrenze in allen Aufnahmen nachweisen, die Variation ist aber so klein, daß sie unter den angewandten Versuchsbedingungen eben nachweisbar ist.

Wir können dann als Hauptresultate unserer Messungen feststellen:

1. Bei der Seriengrenze geht die Linienabsorption in die Grenzabsorption kontinuierlich über.

2. Die Variation von $\frac{df}{dE}$ ist im untersuchten Gebiet $E = 0$ bis $E = 0{,}03$ sehr klein. Eine Untersuchung mehrerer Aufnahmen zeigt, daß $\frac{df}{dE}$ mit wachsendem E wahrscheinlich etwas abnimmt, die genaue Größe der kleinen Variation ist aber nicht gut angebbar, wegen der Fehlergrenze der Versuche (5 bis 10%).

Zu Punkt 1 möchten wir bemerken: Das unregelmäßige Absinken der Absorptionskurve (Fig. 3) um die Linien unmittelbar vor der Seriengrenze haben wir auch bei unseren Natriumversuchen beobachtet[1]), und als einen besonderen Spektrographeneffekt gedeutet. In diesem Gebiet, wo mehrere Linien auf 1 Å liegen, kann der Spektrograph die Linien nicht ganz auflösen, und gibt daher einen Mittelwert der variierenden Intensitäten wieder. Die Photometerkurve gibt dann, wie früher nachgewiesen worden ist, in diesem Gebiet falsche $\frac{df}{dE}$-Werte.

Bei der Grenze geht aber die Linienabsorption ohne Sprung in das Grenzkontinuum über.

4. Diskussion. Verfasser hat früher[2]) die Intensität der Grenzabsorption theoretisch berechnet. Die Rechnungen sind mit gewissen Annäherungen durchgeführt worden, sie geben aber den Verlauf der $\frac{df}{dE}$-Kurve sicherlich ohne erheblichen Fehler wieder. Die zufriedenstellende Erfüllung des f-Summensatzes scheint auch ein Zeichen dafür zu sein. So hat eine planimetrische Auswertung für die Summe von f im kontinuierlichen Gebiet den folgenden Wert gegeben

$$\int_0^\infty \frac{df}{dE}\,dE = \sum_{\text{kont}} f = 0{,}24,$$

während aus unseren letzten genauesten Berechnungen[3]) der Linienintensitäten für die Linienabsorption der folgende Wert für $\sum_{n=2}^{\infty} f$ gefunden wurde

$$\sum_{n=2}^{\infty} f = 0{,}77.$$

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **47**, 804, 1928.
[2]) B. Trumpy, ebenda **54**, 372, 1929.
[3]) B. Trumpy, ebenda **61**, 54, 1930.

Zur Berechnung dieser Summe sind außerhalb der berechneten f-Werte der ersten vier Linien auch die früher gewonnenen Meßresultate und das $\frac{1}{n^3}$-Gesetz angewandt worden.

Den Summensatz erhält man in der folgenden Form (theoretisch):

$$\sum_{\text{kont}} f + \sum_{n=2}^{\infty} f = 1{,}01,$$

was wir wohl als ein Zeichen der Richtigkeit der Berechnungen betrachten dürfen.

Die theoretische Arbeit zeigt, daß der $\frac{df}{dE}$-Wert im untersuchten Gebiet $E = 0$ bis $E = 0{,}03$ ungefähr um 3% seines Wertes bei der Seriengrenze absinkt, was mit den Meßresultaten innerhalb der Genauigkeitsgrenze in Übereinstimmung steht.

Der Wert dieses Vergleichs wird natürlich beträchtlich dadurch eingeschränkt, daß der Verlauf der $\frac{df}{dE}$-Kurve mit einer Quarzapparatur nur bis $E = 0{,}03$ gemessen werden kann. Er hat jedoch ein gewisses Interesse besonders durch einen Vergleich der früher gemessenen $\frac{df}{dE}$-Kurve des Natriums mit derjenigen des Lithiums.

Die Natriumkurve ist in Fig. 3 gestrichelt eingezeichnet. Die $\frac{df}{dE}$-Kurve sinkt also mit wachsendem E für Natrium rascher als für Lithium und variiert im Gebiet $E = 0$ bis $E = 0{,}02$ bis ungefähr auf die Hälfte des Wertes bei der Seriengrenze[1]). Zwar machte sich bei den Natriumversuchen die Molekülabsorption zwischen den Serienlinien stärker geltend, und war zwischen den letzten Linien nicht völlig bis Null gesunken. Es besteht also die Möglichkeit, daß sie sich auf der anderen Seite der Seriengrenze geltend macht und einigermaßen störend auf die *genaue* Messung des Grenzkontinuums einwirken kann.

Der $\frac{df}{dE}$-Wert im größten Abstand der Seriengrenze kann aber dadurch höchstens um wenige Prozente zu niedrig ausfallen, und das Hauptresultat wird dadurch durchaus nicht geändert: Für Natrium sinkt $\frac{df}{dE}$ mit wachsendem E deutlich rascher als für Lithium. Diese Tatsache

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **47**, 806, 1928.

scheint auch qualitativ in guter Übereinstimmung mit der Theorie zu stehen, was aus den folgenden Überlegungen hervorgeht.

Unsere früheren theoretischen Berechnungen[1]) der Intensitäten der vier ersten Natriumlinien haben die folgenden Werte gegeben:

$$f_1 = 0{,}9755, \quad f_2 = 0{,}0144, \quad f_3 = 0{,}00241, \quad f_4 = 0{,}00098.$$

Hieraus berechnen wir in Verbindung mit unseren früheren Versuchsresultaten[2]) und dem $\frac{1}{n^3}$-Gesetz:

$$\sum_{n=3}^{\infty} f = 0{,}9958.$$

Für die kontinuierliche Grenzabsorption ist also übrig:

$$f = 0{,}0042,$$

indem die negative Wahrscheinlichkeit des Sprunges $3_1 \to 2_2$ Null ist. D. h. die kontinuierliche Absorption ist für Lithium ungefähr 40mal stärker als für Natrium. Aus den bekannten Linienintensitäten können wir aber — wir früher gezeigt wurde (III) — den $\frac{df}{dE}$-Wert bei der Seriengrenze berechnen, indem wir annehmen, daß die Linienabsorption kontinuierlich in die Grenzabsorption übergeht. Wir finden dann, daß der $\frac{df}{dE}$-Wert bei der Seriengrenze für Lithium nur etwa 10mal größer ist als für Natrium.

Also ist theoretisch zu erwarten, daß die $\frac{df}{dE}$-Kurve mit wachsendem E für Natrium relativ viel stärker abfällt als für Lithium. Dies gilt wenigstens für den Hauptverlauf der Kurven. Ob dasselbe auch für das kleine Gebiet $E = 0$ bis $E = 0{,}03$ gilt, können wir indessen nicht mit Sicherheit behaupten, ohne quantitative Berechnungen der $\frac{df}{dE}$-Kurve auszuführen. Um diesen interessanten Punkt näher zu beleuchten, haben wir eine wellenmechanische Berechnung des Grenzkontinuums des Natriums ausgeführt und geben in folgenden Paragraphen die Resultate wieder.

5. Wellenmechanische Berechnung des Grenzkontinuums des Natriums. Es handelt sich darum, die Schrödingersche Gleichung unseres Falles für verschiedene positive Energiewerte zu lösen: Die Schrödingersche

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. 61, 54, 1930.
[2]) B. Trumpy, Det Kgl. Norske Vid. Selsk. Skr. 1, 1, 1927.

Gleichung lautet nach Abspaltung der Kugelfunktionen und einer Umformung:

$$R'' + \left(2v - E - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right) R = 0. \qquad (5, 1)$$

wo v das Potential und E der Energieparameter ist. Der gesuchte $\frac{df}{dE}$-Wert ist dann durch die folgende Beziehung gegeben (siehe III):

$$\frac{df}{dE} = \frac{1}{\mathfrak{Z}_{gk}} \frac{v}{R} \left(\int_0^\infty \varrho \, R_{E,l'} \cdot R_{n\,l} \, d\varrho \right)^2. \qquad (5, 2)$$

Hier ist sowohl $R_{E,l'}$ als auch $R_{n,l}$ als normiert zu betrachten.

Die Eigenfunktion $R_{n,l}$ des diskreten Ansgangszustandes ist von einer früheren Arbeit her bekannt, während die Lösungen $R_{E,l'}$ für verschiedene E-Werte bestimmt werden müssen. Wir gehen von der

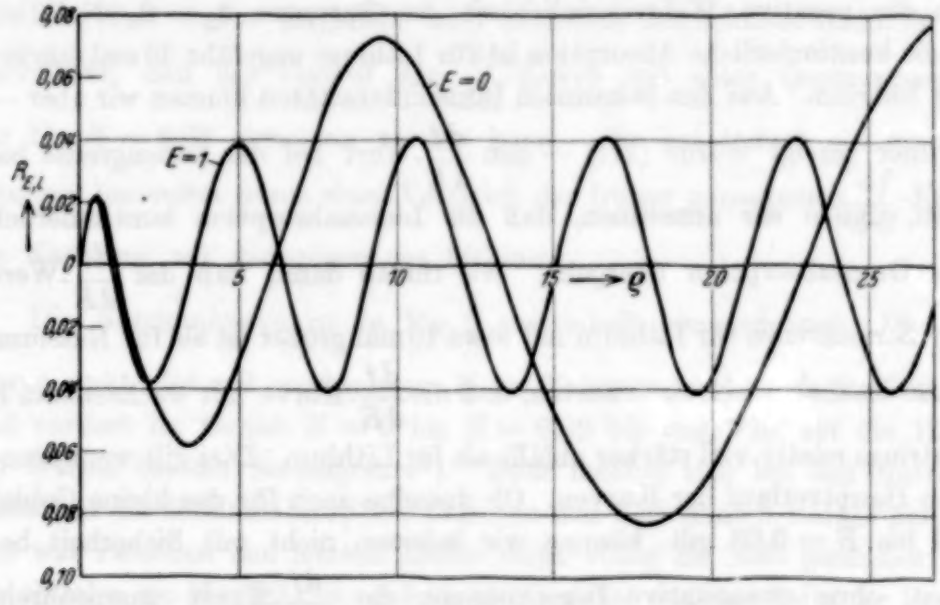


Fig. 4.
Eigenfunktionen des Lithiumatoms für $E \geqq 0$.

Gleichung (5, 1) aus, und integrieren numerisch von $\varrho = 0$ nach größeren ϱ-Werten. Bei $\varrho = 0$ sollen die Grenzbedingungen $R = \varrho^{l+1}$ erfüllt werden. Das Atomfeld v ist auch von unserer früheren Arbeit gut bekannt, und ist als ein korrigiertes Hartreesches Feld zu bezeichnen. Die Lösungen $R_{E,l'}$ ($l' = 1$) nähern sich für positive E-Werte, im Gegensatz zu den Eigenfunktionen für negative E-Werte, keinen bestimmten Grenzwert bei großen Radien ϱ, sondern sie oszillieren um die ϱ-Achse. In Fig. 4 haben wir die Lösungen $R_{E,l'}$ für $E = 0$ und $E = 1$ eingezeichnet. Sie sind so genau

wie möglich nach der Integrationsmethode von Kutta-Runge bestimmt. Wir haben solche Lösungen für eine Reihe von positiven E-Werten bis $\varrho = 35$ ausgerechnet. $E = 0,\ 0{,}01,\ 0{,}02,\ 0{,}03,\ 0{,}08,\ 0{,}1,\ 0{,}15,\ 0{,}2,\ 0{,}5$ usw.

Die Normierung der kontinuierlichen Eigenfunktionen ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Wir verweisen hier auf unsere frühere theoretische Arbeit über das Lithiumkontinuum, und eine Arbeit von Hargreaves[1]). Für große E-Werte, wird die angenäherte Grenzamplitude der Eigenfunktionen mit wachsendem E-Wert rasch erreicht, und die Normierung wird dann leicht durchgeführt durch Multiplikation der R-Werte mit einem passenden Faktor, so daß die Grenzamplitude den Wert $\frac{1}{\sqrt{\pi E^{1/4}}}$ annimmt.

Die Normierung bei kleineren E-Werten ist schwieriger. Die Lösung ist hier nach Hargreaves:

$$\frac{1}{\pi^{1/2} E^{1/4}} \frac{a L + b M}{(a^2 + b^2)^{1/2}}, \tag{5, 3}$$

wo a und b die zu bestimmenden willkürlichen Konstanten der Lösung sind. L und M sind Funktionen der folgenden Form:

$$\left.\begin{aligned} L &= U \cos\left(\frac{\sigma\sqrt{E}}{2} + \frac{1}{\sqrt{E}} \log \sigma\sqrt{E}\right) - V \sin\left(\frac{\sigma\sqrt{E}}{2} + \frac{1}{\sqrt{E}} \log \sigma\sqrt{E}\right), \\ M &= U \sin\left(\frac{\sigma\sqrt{E}}{2} + \frac{1}{\sqrt{E}} \log \sigma\sqrt{E}\right) - V \cos\left(\frac{\sigma\sqrt{E}}{2} + \frac{1}{\sqrt{E}} \log \sigma\sqrt{E}\right), \end{aligned}\right\} \tag{5, 4}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} U &= 1 - \frac{1}{\sigma E} + \frac{1}{2\sigma^2 E}\left[\left(l(l+1) + \frac{1}{E}\right)\left(l(l+1) + \frac{1}{E} - 2\right) - \frac{3}{E} + \cdots, \right. \\ V &= \frac{1}{\sigma\sqrt{E}}\left(l(l+1) + \frac{1}{E}\right) - \frac{1}{\sigma^2 E^{3/2}}\left[2\,l(l+1) + \frac{2}{E} - 1\right]\ldots, \\ \sigma &= 2C\varrho = 2\varrho^2 v. \end{aligned}\right\} \tag{5, 5}$$

Wir bestimmen die Werte von L, M, L' und M' in dem Gebiet, wo das Feld coulombisch ist, und bestimmen dann die a- und b-Werte mit Hilfe der auf numerischem Wege berechneten R und R'. Dann wird mit Hilfe von (5, 3) normiert. Für $E = 0$ gibt es eine besondere Schwierigkeit bei der Normierung, indem die oben angegebene Methode dann nicht anwendbar ist.

In diesem Falle ist die Lösung:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a_1 G_1 + b_1 H}{(a_1^2 + b_1^2)^{1/2}}, \tag{5, 6}$$

[1]) J. Hargreaves, Proc. Cambridge Phil. Soc. **15**, 75, 1929.

wo a_1 und b_1 willkürliche Konstanten sind. G und H sind durch Besselsche Funktionen gegeben. Für $E = 0$ ist die zu lösende Gleichung etwas umgeformt:

$$\frac{d^2R}{d\sigma^2} + \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{l(l+1)}{\sigma^2}\right) R = 0. \tag{5, 7}$$

Die G- und H-Funktionen sind dann nach Hartree[1]):

$$\left.\begin{aligned} G &= \sigma^{1/2} J_{2l+1}(2\sigma^{1/2}), \\ H &= \sigma^{1/2} Y_{2l+1}(2\sigma^{1/2}). \end{aligned}\right\} \tag{5, 8}$$

Die Besselschen Funktionen J und Y sind, wie bekannt

$$\left.\begin{aligned} J^{(x)}_{2l+1} &= \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{(-1)^\alpha}{\Pi(\alpha)\,\Pi(2l+1+\alpha)} \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{2l+1+2\alpha} \\ &\text{und} \\ Y^{(x)}_{2l+1} &= \frac{2}{\pi} J_{2l+1}(x) \ln\frac{x}{2} \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \sum_{\alpha=0}^{\infty} (-1)^\alpha \frac{\psi(\alpha) + \psi(2l+1+\alpha)}{\Pi(\alpha)\cdot\Pi(2l+1+\alpha)} \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{2l+1+2\alpha} \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \sum_{\alpha=0}^{2l} \frac{\Pi(2l-\alpha)}{\Pi(\alpha)} \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{-2l-1+2\alpha}, \end{aligned}\right\} \tag{5, 9}$$

wo $\psi(n) = -0{,}577216 + \frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n}$ ist.

Wir bestimmen die Funktionen G, H, G' und H'. a_1 und b_1 werden mit Hilfe der bekannten Werte von R und R' festgelegt, und die Normierung wird dann in Übereinstimmung mit der Formel (5, 6) ausgeführt.

Die Resultate der numerischen Rechnungen geben wir in Fig. 5 wieder, und zum Vergleich haben wir auch die früher bestimmte theoretische Kurve für Lithium in die Figur eingezeichnet[2]).

---

[1]) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **14**, 430, 1928.

[2]) In dieser Verbindung möchten wir erwähnen, daß Hargreaves für Lithium bei $E = 0{,}1$ ein kleines *Maximum* für $\frac{df}{dE}$ berechnet hat. $\frac{df}{dE}$ hat hier den Wert 0,4 in Übereinstimmung mit unseren Berechnungen. Von $E = 0{,}1$ nach größeren E-Werten stimmen auch die $\frac{df}{dE}$-Kurven von Hargreaves und uns recht gut überein. Die kleine Diskrepanz bei $E < 0{,}1$ kann dadurch erklärt werden, daß Hargreaves einen angenäherten Eigenwert für die Konstruktion der Eigenfunktion des Ausgangszustandes 2_1 angewandt hat. Auch in den Hargreavesschen Berechnungen variiert jedoch $\frac{df}{dE}$ innerhalb des experimentell untersuchten Gebietes $E = 0$ bis $E = 0{,}03$ sehr wenig.

Der $\frac{df}{dE}$-Wert nimmt mit wachsendem E für Natrium rasch ab. So ist für

$$\left.\begin{aligned} E = 0 \quad & \frac{df}{dE} = 0{,}0380, \\ \text{für} \qquad & \\ E = 0{,}02 \quad & \frac{df}{dE} = 0{,}0201. \end{aligned}\right\} \tag{5, 10}$$

Die Kurve sinkt also für Natrium theoretisch viel rascher mit wachsendem E als für Lithium, eine Tatsache, die mit unseren Experimenten in vollem

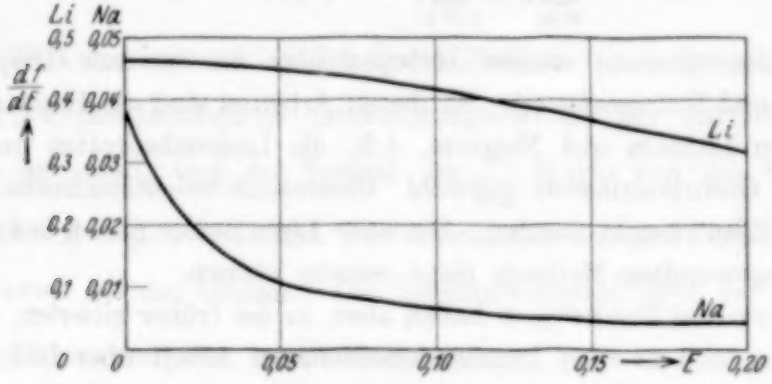


Fig. 5.
Theoretische $\frac{df}{dE}$-Kurven für Lithium und Natrium.

Einklang steht. Innerhalb der Meß- und Rechnungsgenauigkeit besteht auch sowohl für Lithium als für Natrium eine *quantitative* Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Durch Planimetrierung der $\frac{df}{dE}$-Kurve bestimmen wir das Integral $\int_0^\infty \frac{df}{dE}\,dE = \sum_{\text{kont}} f$ und erhalten den Wert

$$\sum_{\text{kont}} f = 0{,}0021. \tag{5, 11}$$

Dieser Wert steht innerhalb der Genauigkeitsgrenzen in guter Übereinstimmung mit der im vorigen Paragraphen auf Grund der Linienabsorption und des f-Summensatzes berechneten Zahl 0,0042. Man muß nämlich bedenken, daß diese letzte Zahl nur ganz ungenau sein kann. Ein Fehler in der Berechnung des f-Wertes der ersten starken Linie von nur ein Promille wird nämlich diese Zahl um 0,001 abändern. So haben z. B. Filippov

und Prokofjew[1]) auf Grund einer Berechnung von Prokofjew über die Intensitäten der ersten Natriumlinien für $\sum_{\text{kont}} f$ den folgenden Wert bekommen

$$\sum_{\text{kont}} f = 0{,}0027.$$

Mit unseren letzten Berechnungen in Verbindung mit dem früher festgestellten Wert für die Summe $\sum_{n=3}^{\infty} f$ erhalten wir den f-Summensatz für Natrium in der folgenden zufriedenstellenden Form:

$$\sum_{\text{kont}} f + \sum_{n=3}^{\infty} f = 0{,}998.$$

6. Zusammenfassung unserer Arbeiten über die anomale Dispersion im Lithium und Natriumdampf. In diesen Arbeiten sind die Hauptserienspektren von Lithium und Natrium, d. h. die Linienabsorption und das zugehörige Grenzkontinuum sowohl theoretisch-wellenmechanisch als experimentell untersucht worden. Die erste Linie beider Serien haben wir nach der angewandten Methode nicht messen können.

Filippov und Prokofjew haben aber, in der früher zitierten Arbeit über Natrium und in einer kürzlich erschienenen Arbeit über Lithium[2]), die Messungen auch bis zu den ersten Linien erweitert, und die Alkalispektren sollten damit recht vollständig bekannt sein. Da die Leistungsfähigkeit der Wellenmechanik in diesen Arbeiten sehr deutlich zutage kommt, und da unsere Arbeiten jetzt vorläufig abgeschlossen sind, scheint eine kurze Zusammenfassung der Hauptresultate berechtigt zu sein.

1. Die Versuche haben gezeigt, daß sowohl für Natrium (1925) als Lithium (1927) die Linienintensitäten für große Quantenzahlen n angenähert proportional $\frac{1}{n^3}$ variieren. Dieses $\frac{1}{n^3}$-Gesetz ist später auf wellenmechanischer Grundlage von Hartree generell abgeleitet worden. Die Versuche von Filippov-Prokofjew (1929/1931) geben dasselbe Resultat.

2. Für Lithium haben wir (1929) experimentell gefunden, daß das Verhältnis $\frac{f_m}{f_m + 1}$ (m Gliednummer) mit wachsendem m ein eigentümliches Minimum durchläuft, das für Natrium nicht nachgewiesen werden konnte. Die wellenmechanischen Berechnungen zeigen, daß die Theorie diese Eigentümlichkeit nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ gut wiedergibt. Die Messungen von Filippov zeigen dasselbe Resultat.

[1]) A. Filippov u. W. Prokofjew, l. c.
[2]) A. Filippov, ZS. f. Phys. **69**, 526, 1931.

In Tabelle 1 sind die theoretischen und experimentellen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 1.

m	$\frac{f_m}{f_m+1}$		
	Theorie Trumpy	Beobachtung Trumpy	Beobachtung Filippov
1	136,0	—	136,5
2	1,17	1,20	1,15
3	1,86	1,70	1,52

Der f-Wert der ersten Linie ist $f_1 = 0{,}7501$.

3. Die kontinuierliche Grenzabsorption bei der Lithiumhauptserie wurde gemessen, und der Verlauf der $\frac{df}{dE}$-Kurve von der Seriengrenze $E = 0$ bis $E = 0{,}03$ bestimmt. Die Variation ist ziemlich klein: um 5% des $\frac{df}{dE}$-Wertes bei der Grenze. Die Linienabsorption geht bei der Grenze in die Grenzabsorption kontinuierlich über.

4. Die kontinuierliche Grenzabsorption wurde für Lithium wellenmechanisch berechnet (1929). Die theoretischen $\frac{df}{dE}$-Werte stimmen innerhalb Meß- und Berechnungsfehler mit den experimentellen Werten quantitativ überein.

Die totale kontinuierliche Grenzabsorption wurde theoretisch zu $\sum_{\text{kont}} f = 0{,}24$ bestimmt. Die Linienabsorption beträgt $\sum_{n=2}^{\infty} f = 0{,}77$ und der Summensatz erhält die folgende Form:

$$\sum_{\text{kont}} f + \sum_{n=2}^{\infty} f = 1{,}01.$$

5. Die Intensität der vier ersten Linien der Natriumhauptserie ist wellenmechanisch berechnet (1930), und der Einfluß des Atomfeldes auf die Berechnungen festgelegt. Die ersten Linien sind auch von Prokofjew und Filippov gemessen und auch berechnet worden. Auch für Natrium ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment quantitativ gut.

Für die erste Linie finden wir $f_1 = 0{,}9755$. Der Unterschied zwischen f_1 für Natrium und Lithium ist bemerkenswert.

6. Der Verlauf der $\frac{df}{dE}$-Kurve von $E = 0$ bis $E = 0{,}02$ für das Grenzkontinuum wurde gemessen (1928). Die $\frac{df}{dE}$-Werte nehmen ziemlich rasch von der Seriengrenze mit wachsendem E ab, und sind bei $E = 0{,}02$ bis auf ungefähr die Hälfte des Wertes an der Seriengrenze gesunken. Es besteht also auch in dieser Hinsicht ein recht bemerkenswerter Unterschied zwischen Lithium und Natrium.

7. Die Intensität des Grenzkontinuums der Natriumhauptserie wurde wellenmechanisch berechnet (1931). Die theoretische $\frac{df}{dE}$-Kurve sinkt für Natrium viel rascher mit wachsendem E-Wert als für Lithium. So ist für $E = 0$ $\frac{df}{dE} = 0{,}038$, für $E = 0{,}02$ $\frac{df}{dE} = 0{,}0201$. Der experimentell nachgewiesene sehr charakteristische Unterschied zwischen den kontinuierlichen Spektren von Natrium und Lithium wird also auch von der Theorie gut wiedergegeben. Auch in quantitativer Hinsicht ist die Übereinstimmung befriedigend.

8. Für die totale Grenzabsorption des Natriums finden wir theoretisch $\sum_{\text{kont}} f = 0{,}0021$. Für die Linienabsorption erhalten wir $\sum_{n=3}^{\infty} f = 0{,}9958$, und der f-Summensatz erhält die folgende Form:

$$\sum_{\text{kont}} f + \sum_{n=3}^{\infty} f = 0{,}998.$$

Diese Arbeit ist durch ein Stipendium vom „Fondet, Nationalgaven til Christian Michelsen" wesentlich gefördert worden, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Berlin, Juli 1931.

Über die Feinstruktur in der *K*-Absorptionskante von Kalium.

Von **G. A. Lindsay**, zurzeit in Groningen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1931.)

Es werden Messungen über die *K*-Absorption von Kalium bei Reflexion an Kristallen von KCl, KBr und KJ mitgeteilt. Es zeigt sich, daß die Energieunterschiede zwischen den Maxima und Minima der Feinstruktur und der Hauptkante annähernd umgekehrt proportional dem Quadrat der Gitterkonstante gehen. Dies ist in Übereinstimmung mit einer kürzlich von Kronig gegebenen Theorie, nach der die Lage der Feinstruktur in erster Linie durch die geometrische Anordnung der Gitterbestandteile bedingt wird.

Die unregelmäßige Absorption an der kurzwelligen Seite der Absorptionskanten im Röntgengebiet wird gewöhnlich als Feinstruktur bezeichnet und hat bekanntlich bei verschiedenen Stoffen ein sehr verschiedenartiges Aussehen. Sie ist von mehreren Beobachtern eingehend untersucht worden, darunter auch vom Verfasser in Zusammenarbeit mit anderen[1]). Vor kurzem sind neue Tatsachen über diesen Gegenstand durch die Versuche von Hanawalt[2]) mit Dämpfen ans Licht gekommen. Durch diese ist die Unzulänglichkeit der Hypothese mehrfacher Elektronenübergänge gezeigt worden, die verschiedentlich vorgeschlagen wurde, und mit der nach Kievit und Lindsay (l. c.) eine quantitative Deutung der sekundären Absorptionskanten möglich schien. Es gibt jedoch stets so viele Kombinationen von Elektronenübergängen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit eine solche gefunden werden kann, die ungefähr den gewünschten Wert ergibt. Nachdem Hanawalt zeigte, daß dasselbe Element im festen Zustande eine ausgeprägte Feinstruktur haben kann, im Dampfzustand dagegen nur eine undeutliche oder gar keine, war es klar, daß von der Anwesenheit umliegender Atome nicht nur das Aussehen, sondern auch die Existenz einer Feinstruktur bedingt werden kann.

Die folgenden Resultate haben einen vorläufigen Charakter, und es ist beabsichtigt, sie durch ausführlichere Untersuchungen zu ergänzen.

---

[1]) A. E. Lindh, Handb. d. Experimentalphys. XXIV [2]; D. Coster u. J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926; D. Coster u. M. Wolf, Nature **124**, 652, 1929; D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **70**, 306, 1931; G. A. Lindsay u. G. D. van Dijke, Phys. Rev. **28**, 613, 1926; G. A. Lindsay u. H. R. Voorhees, Phil. Mag. **6**, 910, 1928; B. Kievit u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930.

[2]) J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931; ZS. f. Phys. **70**, 293, 1931.

Immerhin scheinen die allgemeinen Züge fest genug zu stehen, um eine Veröffentlichung schon jetzt zu rechtfertigen.

Kristalle von KCl, KBr und KJ von erheblichen Abmessungen, die von J. Strong[1]) hergestellt wurden, dienten zur Reflexion der Röntgenstrahlen nach der Methode von Bragg. Die Feinstruktur der Kalium-*K*-Kante wurde mit einem Vakuumspektrograph photographiert. Die Absorption fand in dem Kalium des Kristalls selbst statt. Bekanntlich erhält man auf diese Weise ohne große Schwierigkeit leicht gute Absorptionskanten, weit besser als diejenigen, welche man mit Hilfe zwischengestellter absorbierender Schichten bekommt. Ein Nachteil ist, daß wegen der großen Änderung des Atomfaktors in der Nähe einer Absorptionskante eines im reflektierenden Kristall befindlichen Elements die reflektierte Strahlungsintensität nicht in einfacher Weise nur vom Absorptionskoeffizienten[2]) abhängt. Doch ist anzunehmen, daß dies das Phänomen nicht wesentlich beeinflußt, da ja der Atomfaktor, nachdem man die Kante passiert hat, kontinuierlich abnimmt. Die genannten Kristalle sind alle vom selben Typus und deshalb geeignet zu Vergleichen. Ein wahrgenommener Unterschied im Absorptionsspektrum müßte dann der Verschiedenheit der Halogenionen oder den Unterschieden in der Gitterkonstante zugeschrieben werden.

Kronig[3]) hat eine Erklärung der Feinstruktur auf Grund der Wellenmechanik gegeben. Nach ihm muß für ein in bestimmter Richtung aus einem Atom herausgeworfenes Elektron die Energie innerhalb einer der erlaubten Zonen liegen, welche das Energiespektrum ausmachen. Nur dann findet Absorption statt, während Frequenzen, die das Elektron nach einer der dazwischenliegenden verbotenen Zonen bringen würden, nicht absorbiert werden. Da die Lage der Energiezonen noch von der Richtung des herausgeworfenen Elektrons abhängt, nimmt man beim Versuch die über alle Richtungen integrierte Absorption wahr, die für alle Frequenzen einen von Null verschiedenen Wert hat, der jedoch noch mehr oder weniger starke Schwankungen, eben die Feinstruktur, aufweist. Der Abstand der verbotenen Zonen, soweit er als von der Natur der Ionen unabhängig und nur durch ihre geometrische Anordnung bedingt angesehen werden

---

[1]) J. Strong, Phys. Rev. **36**, 1663, 1930.

[2]) Siehe D. Coster, K. S. Knol u. J. A. Prins, ZS. f. Phys. **63**, 345, 1930. Herr Prof. Coster hat mich freundlichst auf diesen Umstand aufmerksam gemacht.

[3]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **70**, 317, 1931.

darf, sollte sich nach Kronig wie $1/d^2$ ändern, wo d die Gitterkonstante ist. In Tabelle 1 sind die Abstände der Punkte α, A, β, B von der Mitte der ersten starken Absorption K in Volt angegeben, wie sie aus den Photometerkurven erhalten wurden. Die Bedeutung der Buchstaben erhellt aus Fig. 1. Da die Lage der Hauptkante etwas unsicher ist, und da die Stelle maximaler Absorption K viel genauer bei den verschiedenen Photometerkurven gemessen werden konnte, wurden die übrigen Punkte hierauf bezogen, obwohl K zweifellos eine kürzere Wellenlänge als die Hauptkante hat.

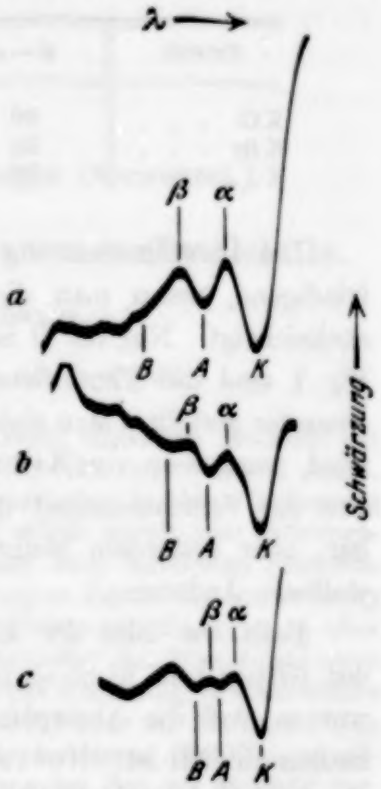


Fig. 1. Photometerkurven der K-Absorptionskante des Kaliums mit a) KCl-, b) KBr-, c) KJ-Kristall aufgenommen.

Zwei Photometerkurven wurden von jeder Platte auf demselben Papier hergestellt, eine Kurve 1 cm unterhalb der anderen. Durch die Maxima und Minima K, α usw. wurden Vertikale gezogen, ihr gegenseitiger Abstand auf 0,1 mm genau gemessen und auf Volt reduziert. Für jeden Kristall wurden vier Platten gemessen, von denen in Tabelle 1 die Mittelwerte angegeben sind. Nur für den Punkt α wurden zwei Platten von KCl und KBr nicht mitberücksichtigt, da sie in dem betreffenden Gebiet ungleichmäßig exponiert waren.

Tabelle 1. Abstände in Volt.

Kristall	$K-\alpha$	$K-A$	$K-\beta$	$K-B$
KCl . . .	9,7	14,8	20,7	26,6
KBr . . .	8,7	13,8	19,4	23,7
KJ	7,7	11,7	15,7	19,7

Wenn die Energieunterschiede der verbotenen Zonen umgekehrt proportional d^2 gehen, muß das Produkt von d^2 und den Werten der Tabelle 1 konstant sein. Die Werte von d sind die folgenden:

Kristall	d in Å
KCl . . .	3,139
KBr . . .	3,293
KJ	3,526

Tabelle 2 zeigt die Werte von Tabelle 1, multipliziert mit d^2 für jeden Kristall.

Tabelle 2. Volt $\times$ d^2.

Kristall	$K-\alpha$	$K-A$	$K-\beta$	$K-B$
KCl . . .	96	146	204	262
KBr . . .	94	149	210	256
KJ	96	145	195	245

Die Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung ist ganz befriedigend, wenn man die Ungenauigkeit der Abstandsbestimmung berücksichtigt. Nur für B ist der Unterschied größer als der Meßfehler. In Fig. 1 sind die Photometerkurven von KCl, KBr und KJ nahe untereinander gestellt. Man sieht deutlich, wie die Struktur zusammengedrängt wird, wenn man von KCl zu KBr und KJ übergeht. Teilweise rührt dies von der Verschiedenheit der Dispersion bei den verschiedenen Kristallen her, aber außerdem bleibt noch die in Tabelle 1 gezeigte deutlich feststellbare Änderung.

Falls das Bild der Kantenstruktur im wesentlichen eine Funktion des Gitters und nicht so sehr des individuellen Atoms ist, sollte man erwarten, daß die Absorption des Chlors in KCl der des Kaliums einigermaßen ähnlich ist. Nuttall, der einen besseren KCl-Kristall verwendete, als den hier benutzten künstlichen, fand ungefähr dieselben Werte für die Energieunterschiede in der K-Absorption von Kalium, wie die in Tabelle 1. (Ich habe auf meinen Platten die von Nuttall benutzten Punkte ausgemessen, um dies zu prüfen.) Die Struktur der Kante von Cl war jedoch nach ihm viel ausgeprägter; vor allem traten zwei Absorptionsmaxima auf, die bei Kalium nicht anwesend waren.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

[Aus Chr. Michelsens Institut in Bergen (Norwegen).]

Über die Elektronenterme des Wasserstoffmoleküls.

Von **Egil A. Hylleraas** in Bergen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juli 1931.)

Es wird gezeigt, wie man nach einer verhältnismäßig einfachen Methode die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Wasserstoffmolekülions erhalten kann. Aus diesen Lösungen des Zweizentrenproblems setzt man in erster Näherung die Eigenfunktionen des Moleküls zusammen und erhält durch eine Störungsrechnung die Energie des Moleküls. Rechnet man beim äußersten Elektron mit „halben" Kernladungen, so wird in den angeregten Zuständen die Störung sehr klein. Man braucht daher nicht die lästigen Störungsrechnungen in aller Strenge durchzuführen, es genügt, gewisse „Hauptglieder" der Eigenfunktionen zu berücksichtigen. Man darf auch bei der weiteren Rechnung gewisse kleine Korrektionsglieder streichen, ohne einen merkbaren Fehler zu machen. Man erhält durch diese Methode die angeregten Elektronenterme des Wasserstoffmoleküls mit weitgehender Genauigkeit, wenigstens bei den im Molekül vorkommenden Kernabständen. Der Grundzustand bedarf einer besonderen Untersuchung, weil dort die Störungsenergie noch recht bedeutend ist.

Die theoretische Behandlung des Wasserstoffmoleküls ist in der Quantentheorie ein außerordentlich wichtiges, dafür aber auch ein sehr schwieriges Problem. Es gibt auf diesem Gebiet schon eine Reihe von wichtigen Arbeiten, und man darf wohl sagen, daß qualitativ alles weitgehend geklärt ist, besonders das, was sich auf die Aufzählung und Systematik der Elektronen-, Oszillations- und Rotationsterme oder Zustände des Moleküls bezieht. Es sind hier in erster Linie die Arbeiten von Hund[1]), Mulliken[2]), Kronig[3]) u. a.[4]) zu nennen, doch soll hier im einzelnen nicht auf ihren Inhalt eingegangen werden.

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927; **51**, 759, 1928; **63**, 719, 1930.

[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928; **32**, 761, 1928; **33**, 730, 1929.

[3]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1928; **50**, 347, 1928.

[4]) M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927; E. L. Hill u. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928; E. U. Condon, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 462, 1927; E. Wigner u. E. E. Wittmer, ZS. f. Phys. **41**, 859, 1928.

Während es bei den Rotationszuständen in erster Näherung nur auf den Gleichgewichtsabstand der Kerne ankommt, liegt bei den Oszillationszuständen die Sache nicht so einfach, auch wenn man das Potentialgesetz der beiden Atome als bekannt voraussetzt. Das klassische Bild eines harmonischen oder anharmonischen Oszillators genügt nicht, weil nach diesen Ansätzen das Potentialgesetz im Unendlichen ganz falsch wird, und quantenmechanisch kommt es ja auf den ganzen Verlauf der Potentialkurve an. Der von Fues[1]) benutzte und von Kratzer[2]) herrührende Ansatz ist leider auch nicht brauchbar, weil die Potentialkurve im Unendlichen nach dem Gesetz $1/r$ geht. Strenggenommen wird dadurch die Zahl der Oszillationszustände unendlich, und der Ansatz ist, wie ja leicht verständlich ist, nur bei polaren Molekülen anwendbar. Wenn man auch an Hand der experimentellen oder theoretischen Potentialkurven eines Moleküls die Eigenschaften der Eigenfunktionen und Terme diskutieren kann, so darf man wohl eine Arbeit von Morse[3]) als einen bedeutenden Fortschritt in dieser Richtung bezeichnen. Es wird dort eine Potentialkurve angesetzt, für die die Schrödingergleichung elementar lösbar wird, und man erhält bei diesem Ansatz die charakteristischen Züge der Oszillationszustände der homöopolaren Moleküle. Besonders wichtig ist dabei, daß die Anzahl der Terme eine endliche ist.

Wir dürfen daher gewissermaßen sämtliche aus der Theorie der Rotations- und Oszillationszustände eines Moleküls entstehenden Probleme als befriedigend gelöst ansehen. Die Frage nach einer vollständigen quantitativen Beherrschung des Molekülproblems von theoretischer Seite her läuft daher darauf hinaus, daß man die Elektronenterme mit hinreichender Genauigkeit berechnen kann. Diese Terme definieren ja für jeden Zustand des Moleküls eine potentielle Energie der beiden Atome, und zwar müßte man eigentlich den ganzen Verlauf dieser Potentialkurve kennen, auch bei unendlich großem Abstand der Atome. Meistens kennt man aber die Zerfallsprodukte, entweder aus experimentellen Daten oder aus theoretischen Überlegungen, so daß im allgemeinen nur die Berechnung eines kleineren Stückes der Potentialkurve in der Nähe des Minimums erforderlich ist. Für solche kleine oder mäßige Abstände der Kerne ist die hier zu beschreibende Methode, die von dem Zweizentrenproblem ausgeht, besonders angeschnitten.

---

[1]) E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926; **81**, 281, 1926.
[2]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920.
[3]) Phillip M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

Auf diesem Gebiet der quantitativen Berechnung der Elektronenzustände von H_2 und H_2^+ gibt es noch eine Reihe von Arbeiten. Am bekanntesten sind die Arbeiten von Heitler und London[1]) und von Burrau[2]), die gewissermaßen zwei verschiedene methodische Richtungen andeuten. Wir können ganz grob sagen, daß die erstere auf die Bedürfnisse der Theorie der chemischen Valenzkräfte, die zweite auf die der Theorie der Bandenspektren am besten zugeschnitten sind. Selbstverständlich ergänzen sich in beiden Fällen die beiden Methoden, und eigentlich sind ja auch die beiden erwähnten Theorien einheitliche, es soll nur heißen, daß die erste Methode bei großen, die zweite bei kleinen Kernabständen die überlegenere ist. Heitler und London behandelten den Grundzustand des Moleküls, und ihre Ergebnisse wurden von Sugiura[3]) und besonders von Wang[4]) quantitativ verbessert. Eine besonders genaue Abschätzung des Grundterms erhielt Condon[5]) durch eine kühne Interpolation zwischen den Kernabständen 0 und ∞ und durch Heranziehung der numerischen Rechnungen von Burrau. Nach der Heitler-Londonschen Methode behandelten Kemble und Zeener[6]) die zweiquantigen Zustände, und zwar wurde der sogenannte C-Term oder $1s\,2p\,^1\Pi$ und der entsprechende Tripletterm quantitativ berechnet. Für den B-Term oder $1s\,2p\,^1\Sigma$ wurden die Rechnungen von Zeener und Guillemin[7]) ergänzt, und zwar nach der Variationsmethode.

An die Burrausche Arbeit schließen sich einige Untersuchungen über das Molekülion, und zwar behandelten Wilson[8]) und Guillemin und Zeener[9]) den Grundzustand, Morse und Stueckelberg[10]), Lennard-Jones[11]) und Teller[12]) auch die höheren Zustände. Mit diesen Arbeiten ist die hier zu beschreibende Methode am nächsten verwandt, wenn sie

---

[1]) W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.
[2]) Q. Burrau, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. **7**, Nr. 14, 1927.
[3]) Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 484, 1927.
[4]) S. C. Wang, Phys. Rev. **31**, 579, 1928.
[5]) E. U. Condon, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 466, 1927.
[6]) E. C. Kemble u. C. Zeener, Phys. Rev. **33**, 512, 1929.
[7]) C. Zeener u. V. Guillemin, Phys. Rev. **34**, 999, 1929.
[8]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 617, 635, 1928.
[9]) V. Guillemin und C. Zeener, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 314, 1928.
[10]) P. M. Morse und E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **33**, 932, 1929.
[11]) J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **24**, 668, 1929.
[12]) E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930.

auch auf die weitergehende Aufgabe, die Lösung des Molekülproblems hinzielt.

Es gibt noch eine Reihe von Arbeiten, auf die wir uns bei dem Vergleich mit der Erfahrung zu stützen haben, teils experimentelle Untersuchungen[1]) über die Bandenspektren von H_2, teils Arbeiten[2]), die aus diesen Spektren bestimmte rechnerische Resultate ziehen.

Das Zweizentrenproblem eines einzigen Elektrons. Da wir die Eigenlösungen des Moleküls aus den Eigenlösungen des Molekülions aufbauen wollen, fangen wir mit dem Problem eines einzigen Elektrons im Felde zweier gleichen Kerne an.

Wählen wir als atomare Einheiten die Wirkungs-, Massen- und Elektrizitätseinheiten $h/2\pi$, $2m$ und e, so geht die Schrödingersche Gleichung in

$$\Delta\psi + (E - V)\psi = 0$$

über, wobei die Längeneinheit $a_H/2$, die Energieeinheit $4Rh$ wird. Da wir den Energieparameter gern in Rh-Einheiten ausdrücken wollen, können wir auch schreiben

$$\Delta\psi + \left(\frac{E}{4} - V\right)\psi = 0, \tag{1}$$

wobei zu beachten ist, daß V in gewöhnlicher Weise mit Hilfe der neuen Ladungs- und Längeneinheiten auszudrücken ist, und dann also die potentielle Energie in $4Rh$-Einheiten angibt.

In unserem speziellen Zweizentrenproblem nennen wir den Kernabstand $2R$. R ist also der halbe Kernabstand in $a_H/2$- oder auch der volle Kernabstand in a_H-Einheiten gerechnet. Wir bezeichnen die beiden Kerne mit a und b, nehmen die Verbindungslinie als Z-Achse mit dem

---

[1]) G. H. Dieke u. J. H. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926; Phys. Rev. **30**, 400, 1927; O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 368, 1926; **114**, 643, 1927; 115, 528, 1927; Sv. Werner, ebenda **113**, 107, 1926; T. Hori, ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927. Eine Übersicht späterer Arbeiten siehe: F. Hund, ebenda **63**, 719, 1930.

[2]) E. E. Wittmer, Phys. Rev. **28**, 1223, 1926; R. T. Birge, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 12, 1928; E. C. Kemble u. V. Guillemin, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 782, 1928.

Koordinatenanfangspunkt im Mittelpunkt derselben. Wir nennen die Abstände Kerne-Elektron r_a und r_b und den Drehwinkel φ.

$$r_a = \sqrt{x^2+y^2+(z+R)^2}, \quad r_b = \sqrt{x^2+y^2+(z-R)^2}, \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{y}{x}. \tag{2}$$

Weiter führen wir die elliptischen Koordinaten ein:

$$\alpha = \frac{r_a+r_b}{2R}, \quad \beta = \frac{r_a-r_b}{2R}, \quad 1 \leq \alpha \leq \infty, \quad -1 \leq \beta \leq 1. \tag{3}$$

Das Raumelement wird gleich

$$d\tau = dx\,dy\,dz = R^3(\alpha^2-\beta^2)\,d\alpha\,d\beta\,d\varphi, \tag{4}$$

und die Wellengleichung können wir in der Form erhalten

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[(\alpha^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\alpha}\right] + \frac{\partial}{\partial\beta}\left[(1-\beta^2)\frac{\partial\psi}{\partial\beta}\right] + \left[\frac{1}{\alpha^2-1}+\frac{1}{1-\beta^2}\right]\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \left[\frac{E}{4}R^2(\alpha^2-\beta^2)+2R\alpha\right]\psi = 0, \tag{5}$$

weil ja

$$V = -\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b} = -\frac{2\alpha}{R(\alpha^2-\beta^2)}. \tag{6}$$

Die Gleichung läßt sich sofort durch den Ansatz

$$\psi = f(\alpha)\,g(\beta)\,h(\varphi) \tag{7}$$

separieren, und man erhält die drei gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$h'' + m^2 h = 0, \tag{7a}$$

$$[(1-\beta^2)g']' - \frac{m^2}{1-\beta^2}g + (C\beta^2+A)g = 0, \tag{7b}$$

$$[(\alpha^2-1)f']' - \frac{m^2}{\alpha^2-1}f + (-C\alpha^2+B\alpha-A)f = 0, \tag{7c}$$

$$C = -\tfrac{1}{4}ER^2, \qquad B = 2R. \tag{7d}$$

Hier ist m eine ganze Zahl, A eine Separationskonstante und B ist eingeführt, um auch den Fall halber Kernladungen, also $B = R$, gleichzeitig mit dem obigen behandeln zu können.

Die Lösung von (7a) ist ja ohne weiteres

$$h_m(\varphi) = e^{i m \varphi}, \tag{8}$$

wobei m positiv oder negativ sein kann, oder auch die entsprechenden trigonometrischen Funktionen.

Die Lösung von (7b) entwickeln wir nach den verallgemeinerten Legendreschen Kugelfunktionen $P_l^m(\beta)$,

$$g = \sum_{l=m}^{\infty} c_l P_l^m(\beta), \tag{9}$$

wobei wir die Differentialgleichung der $P_l^m(\beta)$ zu berücksichtigen haben. Es muß dann sein

$$\sum_{l=m}^{\infty} c_l [C\beta^2 + A - l(l+1)] P_l^m(\beta) = 0. \tag{9a}$$

Aus der einfachen Rekursionsformel der P_l^m leiten wir nun die Rekursionsformel,

$$\beta^2 P_l^m = \frac{(l+1-m)(l+2-m)}{(2l+1)(2l+3)} P_{l+2}^m + \left[\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}\right] P_l^m + \frac{(l+m)(l-1+m)}{(2l+1)(2l-1)} P_{l-2}^m, \tag{9b}$$

der P_l^m mit geraden oder ungeraden l ab. Diese tragen wir in (9a) ein, ordnen die Glieder nicht nach den c_l, sondern nach den P_l^m und können dann die Koeffizienten von P_l^m gleich Null setzen. In dieser Weise erhalten wir eine dreigliedrige Rekursionsformel der c_l

$$\frac{(l-1-m)(l-m)}{(2l-3)(2l-1)} C c_{l-2} + \left[A - l(l+1) + \left[\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+3)(2l+1)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}\right] C\right] c_l + \frac{(l+2+m)(l+1+m)}{(2l+5)(2l+3)} c_{l+2} = 0, \tag{9c}$$

oder, sagen wir, ein System von linearen homogenen Gleichungen, deren Determinante wir gleich Null setzen. Wie man sieht, enthält die Determinante nur die Diagonalglieder und ihre Nachbarglieder.

Als nullte (erste) Näherung erhalten wir,

$$A_{lm} = l(l+1) - C\frac{2l^2 + 2l - 1 - 2m^2}{(2l+3)(2l-1)}, \quad g_{lm} = P_l^m(\beta), \tag{10}$$

eine Lösung, die bei größeren l und mäßigen R hinreichend genau ist. In erster (dritter) Näherung, d. h. wenn wir die nächsten Nachbarglieder der Determinante berücksichtigen, erhalten wir

$$A_{lm} = l(l+1) - C\frac{2l^2+2l-1-2m^2}{(2l+3)(2l-1)}$$
$$+\frac{C^2}{2}\left[\frac{[l^2-m^2][(l-1)^2-m^2]}{(2l+1)(2l-1)^3(2l-3)} - \frac{[(l+2)^2-m^2][(l+1)^2-m^2]}{(2l+5)(2l+3)^3(2l+1)}\right]$$
$$+C^3[4m^2-1]\left[\frac{[l^2-m^2][(l-1)^2-m^2]}{(2l+3)(2l+1)(2l-1)^5(2l-3)(2l-5)}\right.$$
$$\left.-\frac{[(l+2)^2-m^2][(l+1)^2-m^2]}{(2l+7)(2l+5)(2l+3)^5(2l+1)(2l-1)}\right], \tag{10a}$$

$$g_{lm} = P_l^m(\beta) - \frac{C}{2}\frac{(l+m)(l-1+m)}{(2l+1)(2l-1)^2}P_{l-2}^m(\beta)$$
$$+\frac{C}{2}\frac{(l+2-m)(l+1-m)}{(2l+3)^2(2l+1)}P_{l+2}^m(\beta). \tag{10b}$$

Diese Darstellung genügt bei mäßigen R für sämtliche Zustände. Nur bei dem Grundzustand muß man zur zweiten (fünften) Näherung gehen, wenn man die Genauigkeit äußerst weit treiben will,

$$A_{00} = -\frac{C}{3} - \frac{2}{135}C^2 - \frac{4}{8505}C^3 + 0{,}000013\,C^4 + 0{,}0000028\,C^5, \tag{10c}$$

$$g_{00} = P_0(\beta) + \left(\frac{C}{9} + \frac{2C^3}{567}\right)P_2(\beta) + \frac{C^2}{525}P_4(\beta). \tag{10d}$$

Um zu zeigen, wie schnell die Rechnung konvergiert, schreibe ich noch bei $l=1$, $m=0,1$ die Formeln hin,

$$A_{10} = 2 - \frac{3}{5}C - \frac{12}{1750}C^2 + \frac{16}{262\,500}C^3, \quad g_{10} = P_1(\beta) + \frac{C}{25}P_3(\beta), \tag{10e}$$

$$A_{11} = 2 - \frac{1}{5}C - \frac{8}{1750}C^2 - \frac{32}{262\,500}C^3, \quad g_{11} = P_1^1(\beta) + \frac{C}{25}P_3^1(\beta). \tag{10f}$$

Übrigens entnimmt man bei der numerischen Rechnung die Werte von A als Funktion von C am leichtesten der Determinantengleichung selbst, die z. B. bei $m=0$ und für gerade l lautet

$$\begin{vmatrix} A+\frac{1}{3}C, & \frac{2}{15}C, & 0, & 0 & . \\ \frac{2}{3}C, & A-6+\frac{11}{21}C, & \frac{4}{21}C, & 0 & . \\ 0, & \frac{12}{35}C, & A-20+\frac{39}{77}C, & . & . \\ 0, & 0, & . & . & . \\ . & . & . & . & . \end{vmatrix} = 0, \tag{11}$$

Die funktionelle Abhängigkeit eines A_{lm} von C ist somit durch eine einzige Gleichung gegeben. In der Gleichung (7c) dürfen wir daher die Separationskonstante A als eine bekannte Funktion von C auffassen, und es gilt nun den funktionellen Zusammenhang zwischen B und C zu finden.

Wir gehen daher zu der schwierigeren, dafür aber auch interessanteren Lösung der Gleichung (7c) über. Zunächst machen wir die Transformation

$$f = (\alpha^2 - 1)^{m/2}\, y, \tag{12}$$

um das lästige zweite Glied $\dfrac{m^2}{\alpha^2-1}\, y$ los zu werden und erhalten

$$(\alpha^2-1)\, y'' + (2m+2)\,\alpha\, y' + \left(-C\alpha^2 + B\alpha - A_{lm} + m(m+1)\right) y = 0. \tag{12a}$$

Weiter setzen wir

$$\alpha = 1 + \frac{x}{2\sqrt{C}}, \qquad 1 \leqq \alpha \leqq \infty, \qquad 0 \leqq x \leqq \infty \tag{12b}$$

und erhalten, indem wir statt dy/dx usw. wieder einfach y' usw. schreiben

$$x^2 y'' + (2m+2)\, x y' + 4\sqrt{C}\,(x y'' + (m+1)\, y')$$
$$+ \left(-\frac{x^2}{4} + \left(\frac{B}{2\sqrt{C}} \div \sqrt{C}\right) y'_{n\,m} + B - C - A_{lm} + m(m+1)\right) y = 0. \tag{12c}$$

Wie man sofort sieht, sind bei $x = 0$ die Wurzeln der Fundamentalgleichung 0 und $-m$. In der Umgebung von Null fängt also die Potenzentwicklung mit dem Gliede x^0 an, während sie, wenn $R = 0$, also $C = 0$ und $A_{lm} = l(l+1)$, mit dem Gliede x^{l-m} anfangen würde. Die exakte Lösung würde dann sein,

$$y_{n\,l\,m} = x^{l-m} e^{-\frac{x}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(x), \tag{13}$$

mit

$$\frac{B}{2\sqrt{C}} = n, \qquad \text{d. h.} \qquad E_{n\,l\,m} = -\frac{4}{n^2}. \tag{13a}$$

In diesem Widerspruch versteckt sich gewissermaßen die größte Schwierigkeit bei der Lösung der Gleichung, denn wir möchten ja am liebsten die Lösung nach den Funktionen (13) entwickeln. Statt dessen müssen wir aber die Funktionen

$$y_{n\,m} = e^{-\frac{x}{2}} L_{n-1}^{m}(x) \tag{14}$$

heranziehen, die der Differentialgleichung

$$x\, y'_{n\,m} + (m+1)\, y'_{n\,m} + \left(-\frac{x}{4} + n - \frac{m+1}{2}\right) y_{n\,m} = 0, \tag{14a}$$

genügen und somit nicht dem Grenzfall $R \to 0$, $C \to 0$, sondern dem Grenzfall $R \to \infty$, $C = \infty$ entsprechen. Durch den Ansatz

$$y = \sum_{n=m+1}^{\infty} c_n y_{n-1\,m} \quad [1]) \qquad (14\,b)$$

erhalten wir dann

$$\sum_{n=m+1}^{\infty} c_n \Big\{ (m+1)\, x y'_{n\,m} + \Big(\frac{B}{2\sqrt{C}} - n + \frac{m+1}{2} \Big) x\, y_{n\,m}$$

$$+ \Big(B - C - A_{l\,m} + m(m+1) - 4\sqrt{C} \Big(n - \frac{m+1}{2} \Big) \Big) y_{n\,m} \Big\} = 0. \qquad (14\,c)$$

Nun genügen die Funktionen $y_{n\,m}$ außer der Differentialgleichung (14a) auch der Rekursionsformel

$$x\, y_{n\,m} = (2n - m - 1)\, y_{n\,m} - (n - m)\, y_{n+1\,m} - (n-1)\, y_{n-1\,m}, \qquad (14\,d)$$

und der Differentialformel

$$x y'_{n\,m} = \frac{x}{2} y_{n\,m} - n\, y_{n\,m} + (n - m)\, y_{n+1\,m}, \qquad (14\,e)$$

oder auch, indem wir (14d) hinzuaddieren, der Differentialformel

$$x y'_{n\,m} = -\frac{x}{2} y_{n\,m} + (n - m - 1)\, y_{n\,m} - (n-1)\, y_{n-1\,m}. \qquad (14\,f)$$

Wie wir sehen, können wir in (14c) die Glieder mit $x y'_{n\,m}$ und $x y_{n\,m}$ durch solche mit $y_{n+1\,m}$, $y_{n\,m}$ und $y_{n-1\,m}$ ersetzen und dann durch Umstellung der Glieder die Gleichung auf die folgende Form bringen:

$$\sum_{n=m+1}^{\infty} y_{n\,m} \Big\{ \Big[(2n - m - 1) \Big(\frac{B}{2\sqrt{C}} - n \Big)$$

$$+ \Big[B - C - A_{l\,m} + (n - m)(m+1) - 4\sqrt{C} \Big(n - \frac{m+1}{2} \Big) \Big] \Big] c_n$$

$$- n \Big[\frac{B}{2\sqrt{C}} - (n - m) \Big] c_{n+1} - (n - m - 1) \Big[\frac{B}{2\sqrt{C}} - (n-1) \Big] c_{n-1} \Big\} = 0. \qquad (15)$$

Der Koeffizient von $y_{n\,m}$ muß nun wieder gleich Null sein, und wir haben somit genau wie bei der vorigen Gleichung eine dreigliedrige Rekursionsformel für die c_n, oder ein System von linearen homogenen Gleichungen, deren Determinante wir gleich Null zu setzen haben.

[1]) Die wirklich benutzten Funktionen sind nicht genau die der Gl. (14), sondern die durch

$$\sum_{n=m+1}^{\infty} y_{n\,m}\, t^{n-m-1} = \frac{e^{-\frac{x}{2}\frac{1+t}{1-t}}}{(1-t)^{m+1}}$$

definierten Funktionen.

Im Falle $m = 0$, also bei den Σ-Termen, erhalten wir die Determinantengleichung

$$m = 0,$$

$$\begin{vmatrix} \frac{B}{2\sqrt{C}}-1+B-C-A_{l0}, & -\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-1\right], & 0 & 0 & . \\ -\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-1\right], & 3\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-2\right]+B-C-A_{l0}-6\sqrt{C}+1, & -2\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-2\right], & 0 & . \\ 0 & -2\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-2\right], & 5\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-3\right]+B-C-A_{l0}-10\sqrt{C}+2, & -3\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-3\right], & . \\ 0 & 0 & -3\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-3\right], & \text{usw.} & . \\ . & . & . & . & . \end{vmatrix} = 0. \quad (16)$$

Bei $l = 0$ ergeben sich aus dieser Gleichung die s Σ-, bei $l = 1$ die p Σ-Terme usw. Es ist aber zu bemerken, daß man bei $l > 0$ eine Determinante $(l + 1)$-sten Ranges herausschneiden muß, um die tiefste Wurzel in nullter Näherung zu erhalten. — Bei $m = 1$, also bei den Π-Termen, erhält man die Determinantengleichung

$$m = 0,$$

$$\begin{vmatrix} 2\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-2\right]+B-C-A_{l1}-4\sqrt{C}+2, & -2\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-1\right], & 0 & 0 \\ -\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-2\right], & 4\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-3\right]+B-C-A_{l1}-8\sqrt{C}+4, & -3\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-2\right], & 0 \\ 0 & -2\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-3\right], & 6\left[\frac{B}{2\sqrt{C}}-4\right]+B-C-A_{l1}-12\sqrt{C}+6, & . \\ 0 & 0 & . & . \end{vmatrix} = 0 \text{ usw.} \quad (16a)$$

Diese Determinante ist nicht mehr symmetrisch, weil die Differentialgleichung nicht selbstadjungiert ist. Dies hat nur zur Folge, daß die Eigenwerte sich nicht immer von oben an die betreffenden Grenzwerte monoton annähern müssen, wie im Falle selbstadjungierter Gleichung und symmetrischer Determinante. Übrigens läßt sich natürlich bei jedem m die Differentialgleichung selbstadjungiert und die Determinante symmetrisch machen. Dann erhält man aber eine Determinante mit $2m+3$ statt mit 3 „schrägen" Reihen, und dies kompliziert die Rechenarbeit in unnötiger Weise.

Bei der numerischen Rechnung verfährt man am einfachsten so: Man wählt einen C-Wert und bestimmt mit Hilfe von (10) oder analogen Gleichungen den entsprechenden A_{lm}-Wert. In (16), (16a) und analogen Gleichungen ist dann B die einzige Unbekannte. Aus B und C ergeben sich zusammengehörige Werte von R und E, d. h. wir haben E als Funktion von R bestimmt. Die verschiedenen E-Werte versehen wir natürlich mit drei Quantenzahlen n, l, m, wo n die Hauptquantenzahl ist und die Energie zum größten Teile bestimmt. l ist die Azimutalquantenzahl und bestimmt den s-, p-, d-, . . . -Charakter des Terms. m ist die äquatoriale Quantenzahl und bestimmt den σ-, π-, δ-, . . . -Charakter des Terms.

Numerische Berechnung der Energie von H_2^+. Wie bekannt, erhielt Burrau (a. a. O.) für die Energie des Molekülions den Wert $-1{,}204$, und zwar ergab sich dieser Minimumswert bei $R=2$. Guillemin und Zeener (a. a. O.) bestimmten die Minimumsenergie nach der Variationsmethode und erhielten $-1{,}205$. Ebenso konnte Verfasser mit Hilfe einer sehr einfachen Rechnung (nicht veröffentlicht) den Wert $-1{,}2048$ ableiten. Nach der hier beschriebenen Methode läßt sich die Energie auf fünf Dezimalen genau angeben, wenn auch die Rechnungen bei einem solchen Anspruch an Genauigkeit ein wenig mühsam werden. Der gefundene Wert ist

$$E_{H_2^+} = -1{,}205\,27,$$

und zwar liegt das Minimum äußerst nahe an $R=2$. Bei der Rechnung verfährt man in der oben beschriebenen Weise, indem man zunächst aus (11) A als Funktion von C und dann aus (16) B oder auch $\frac{B}{2\sqrt{C}}$ als Funktion von C bestimmt. Dann erhält man R aus $B=2R$ und E aus

$$E = -\frac{4C}{R^2} \quad \text{oder} \quad E = -\frac{4}{\left(\frac{B}{2\sqrt{C}}\right)^2}. \tag{17}$$

Diese Größe wollen wir mit E'_{100} bezeichnen. Der Strich soll andeuten, daß wir mit voller Kernladung rechnen. E ohne Strich wollen wir für den

Fall halber Kernladungen, also $B = R$ reservieren. Es gilt übrigens die Beziehung

$$E(R) = \frac{1}{4} E'\left(\frac{R}{2}\right), \tag{17a}$$

und zwar auch bei den höheren Zuständen.

Tabelle 1.

R	E'_{100}	$2/R$	$E_{H_2^+}$	E_{100}	$E_{H_2^+} + E_{100}$
0	— 4,0000	∞	∞	— 1,0000	∞
0,5	— 3,4698	4,0000	0,5302	— 0,9492	— 0,4190
1,0	— 2,9046	2,0000	— 0,9046	— 0,8675	— 1,7721
1,25	— 2,6826	1,6000	— 1,0826	— 0,8280	— 1,9106
1,5	— 2,4977	1,3333	— 1,1644	— 0,7911	— 1,9555
1,75	— 2,3409	1,1429	— 1,1980	— 0,7572	— 1,9552
2,0	— 2,2053	1,0000	— 1,2053	— 0,7262	— 1,9315
2,25	— 2,0887	0,8889	— 1,1998	— 0,6970	— 1,8968
2,5	— 1,9878	0,8000	— 1,1878	— 0,6706	— 1,8584
2,75	— 1,8988	0,7272	— 1,1716	— 0,6467	— 1,8183
3,0	— 1,8218	0,6667	— 1,1551	— 0,6244	— 1,7795
∞	— 1,0000	0,0000	— 1,0000	— 0,2500	— 1,2500

In der Tabelle 1 werden zunächst die Größen E'_{100}, $2/R$ und ihre Summe $E_{H_2^+}$ als Funktionen des Abstandes gegeben. Dann sind noch hinzugefügt die Energie bei halben Kernladungen, E_{100}, und die Summe $E_{100} + E_{H_2^+}$, die gewissermaßen die ungestörte Energie des Moleküls darstellt.

Wenn man eine Kurve durch die Punkte $R = 1{,}5$, 1,75, 2,0, 2,25, 2,5 mit horizontaler Tangente in $R = 2{,}0$ legt, so findet man bei $R = 2{,}0$ den Wert

$$\frac{d}{d\overline{R^2}}(E_{H_2^+}) = 0{,}1952, \tag{18}$$

der zweiten Ableitung der Energie nach R. Daraus errechnet man leicht, daß die Oszillationsenergie in erster Näherung, in den hier verwendeten Einheiten[1]) gleich

$$0{,}0206\,(\tau + \tfrac{1}{2}) \tag{18a}$$

sein soll, wobei τ die Oszillationsquantenzahl ist. Aus der Theorie von Morse (a. a. O.) folgt aber, daß dieser Ausdruck durch

$$D - \left(\sqrt{D} - \frac{0{,}0206\,(\tau + \frac{1}{2})}{2\sqrt{D}}\right)^2 = 0{,}0206\,(\tau + \tfrac{1}{2}) - \frac{0{,}0206^2\,(\tau + \frac{1}{2})^2}{4D} \tag{18b}$$

[1]) Es ist hier die „Grundfrequenz" nach der Formel

$$\omega_0 = 2\sqrt{\frac{m}{M}}\sqrt{\frac{d^2E}{dR^2}}$$

zu berechnen, m = Elektronenmasse, M = Masse von H.

zu ersetzen ist. Nun ist die Dissoziationsenergie nach der Tabelle 1

$$D = 0{,}2053, \tag{18c}$$

daher ergibt sich für die Summe der Elektronenenergie und Oszillationsenergie

$$E^{\tau}_{H_2^+} = -1{,}2053 + 0{,}0206\,(\tau + \tfrac{1}{2}) - 0{,}000\,51\,(\tau + \tfrac{1}{2})^2. \tag{18d}$$

Diese Oszillationskonstanten stimmen vorzüglich mit denjenigen überein, die Birge (a. a. O.) durch Extrapolation aus den oberen Zuständen der Fulcherbanden abgeleitet hat, und die in diesen Einheiten etwa 0,0210 und $-0{,}00055$ lauten würden. Bei $\tau = 0$ ergibt sich die „wahre" Energie des Molekülions im Grundzustande,

$$E^{0}_{H_2^+} = -1{,}1951 \pm 0{,}0003 = (16{,}182 \pm 0{,}004)\ \text{Volt}, \tag{18e}$$

mit dem Umrechnungsfaktor $Rh = 13{,}54$ Volt. Die Fehlergrenzen sollen ungefähr die Unsicherheit in der zweiten Ableitung Gleichung (18) angeben. In der Elektronenenergie gibt es keine Ungenauigkeit.

Die Energie des H_2-Moleküls im Grundzustand. Um die Energie des Moleküls zu erhalten, muß man zu der letzten Kolonne der Tabelle 1 noch die Störungsenergie E_s hinzufügen, die man durch Mittelung über die Störungsfunktion

$$V_s = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}}\right] + \frac{1}{r_{12}}, \tag{19}$$

nach der Formel

$$E_s = \frac{4}{N}\int V_s\,\psi^2\,d\tau_{12}, \qquad N = \int \psi^2\,d\tau_{12} \tag{19a}$$

zu berechnen hat. Diese Störungsenergie beträgt in der Umgebung des Minimums etwa 14 bis 16% der Gesamtenergie bzw. 9 bis 10% der Elektronenenergie. Das bedeutet, daß unsere Eigenfunktion nullter Näherung noch eine recht schlechte Näherungslösung des Zweielektronenproblems darstellt, und daß der entsprechende Wert der Energie nicht sehr genau ist.

Wie bekannt, schätzten Heitler und London die Dissoziationsarbeit von H_2 zu etwa 2,5 Volt ab, und dieser Wert wurde dann von Suigura auf etwa 3,1 und weiter von Wang auf etwa 3,8 Volt verbessert. Man hat aber noch für die Kernschwingungsenergie zu korrigieren, so daß diese Zahlen sich noch um etwa 0,2 bis 0,3 Volt verschlechtern gegenüber dem experimentellen Wert, der etwa 4,4 Volt beträgt. Verfasser hat zu wiederholten Malen versucht, die Ergebnisse weiter zu verbessern (nicht veröffentlicht). Selbst bei äußerst komplizierten Rechnungen ist es mir aber nicht gelungen, die Resultate von Wang um mehr als etwa 0,4 Volt zu verbessern. Die Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem Wert

beträgt also immer noch 0,5 Volt, und es scheint mir, daß die letzte Differenz auf diesem Wege der direkten Berechnung nicht mit einem vernünftigen Aufwand an Rechenarbeit zu beseitigen ist.

Nun erhält man nach der oben angegebenen Methode einen Wert der Dissoziationsenergie, der um etwa 0,2 Volt schlechter ist, als der von Wang abgeleitete Wert, und es könnte daher aussehen, als ob dadurch nichts gewonnen wäre. Wir werden aber sehen, daß man durch Kombination der beiden Methoden, der „Separationsmethode" und der „Variationsmethode" mit einer „an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit" eine obere und eine untere Grenze angeben kann.

Betrachten wir nämlich die reine Elektronenenergie beim Weglassen von $2/R$, der potentiellen Energie der Kerne. Dann kennen wir in beiden Grenzfällen $R = 0$ und $R = \infty$ die Elektronenenergie exakt. Bei $R = 0$ ist sie die Energie des Heliumatoms im Grundzustand, die sowohl experimentell genau bekannt, als theoretisch „exakt" abgeleitet ist. Sie beträgt in unseren Einheiten $-5{,}8072$. Bei $R = \infty$ ist sie einfach -2, die Energie von zwei freien H-Atomen. Die entsprechenden Zahlen sind bei der Separationsmethode $-5{,}6817$ und $-1{,}3932$. Das Verhältnis exakter Energie : Näherungswert, wächst also im Gebiet $0 \leqq R \leqq \infty$ von

$$\frac{5{,}8072}{5{,}6817} \approx 1{,}023 \quad \text{auf} \quad \frac{2{,}0000}{1{,}3932} \approx 1{,}436.$$

Es ist durchaus nicht zu bezweifeln, daß die Änderung dieses Quotienten im ganzen Gebiet monoton verläuft. Wenn wir daher den gefundenen Näherungswert überall mit $\frac{5{,}8072}{5{,}6817}$ multiplizieren, haben wir somit eine obere Grenze der Elektronenenergie.

Andererseits liefert die Variationsmethode die entsprechenden Grenzwerte, $-5{,}6953$ und $-2{,}0000$, wobei also der Quotient, exakte Energie : Näherungswert, von

$$\frac{5{,}8072}{5{,}6953} \approx 1{,}020 \quad \text{auf} \quad \frac{2}{2} = 1$$

herabsinkt. Es ist wieder nicht zu bezweifeln, daß auch diese Änderung im ganzen Gebiet monoton verläuft. Wenn man daher den Näherungswert überall mit $\frac{5{,}8072}{5{,}6953}$ multipliziert, so wird sich demnach sicher eine untere Grenze ergeben. Graphisch erhalten wir in dieser Weise zwei Kurven, die bei kleinem R zusammenfallen, beim Gleichgewichtsabstand nur wenig differieren, um dann bei größeren R allmählich auseinander zu gehen.

Durch eine ähnliche Interpolation zwischen $R = 0$ und $R = \infty$ hat auch Condon (a. a. O.) einen recht guten Wert der Dissoziationsenergie abgeleitet, doch dürfte die obige Methode bedeutend sicherer sein.

Auf die langweilige Ausrechnung des Störungsintegrals (19a) kann ich hier nicht eingehen. Man findet

$$c_1 = \sqrt{-E'_{100}}, \qquad c_2 = \sqrt{-E_{100}}, \tag{20}$$

$$N = \left[1 + c_1 R + \frac{c_1^2 R^2}{3}\right]\left[1 + c_2 R + \frac{c_2^2 R^2}{3}\right] + \frac{c_1^3 c_2^3}{\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^6}\left[1 + \frac{c_1 + c_2}{2} R + \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^2 \frac{R^2}{3}\right]^2, \tag{20a}$$

$$\begin{aligned} E_e = &-\frac{1}{N}\Big\{2 c_2 [1 + c_2 R]\left[1 + c_1 R + \frac{c_1^2 R^2}{3}\right] \\ &+ 2\frac{c_1^3 c_2^3}{\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^5}\left[1 + \frac{c_1 + c_2}{2} R\right]\left[1 + \frac{c_1 + c_2}{2} R + \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^2 \frac{R^2}{3}\right]\Big\} \\ &+ \Big\{\frac{1}{N}\frac{c_1 c_2}{\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^3}\Big[c_1 c_2\Big(\frac{3}{4} + \frac{c_1 + c_2}{2}\frac{3}{2} R + \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^2 \frac{4}{3} R^2 + \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^3 \frac{2}{3} R^3\Big) \\ &\qquad + (c_1^2 + c_2^2)\Big(\frac{1}{4} + \frac{c_1 + c_2}{2}\frac{R}{2} + \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^2 \frac{R^2}{3}\Big)\Big] \\ &+ \frac{c_1^3 c_2^3}{\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^5}\Big[\frac{5}{4} + \frac{c_1 + c_2}{2}\frac{5}{2} R + \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^2 2 R^2 + \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^3 \frac{2}{3} R^3\Big] \\ &\qquad + \delta_1(R, c_1, c_2) + \delta_2(R, c_1, c_2)\Big\}, \end{aligned} \tag{20b}$$

wobei

$$\begin{aligned} \delta_1(R, c_1, c_2) = \frac{12}{5}\Big\{\frac{1}{R}\Big[&\Big(1 + c_1 R + \frac{c_1^2 R^2}{3}\Big)\Big(1 + c_2 R + \frac{c_2^2 R^2}{3}\Big)\Big(C + \log\frac{2 c_1 c_2}{c_1 + c_2} R\Big) \\ &- \Big(1 - c_1 R + \frac{c_1^2 R^2}{3}\Big)\Big(1 + c_2 R + \frac{c_2^2 R^2}{3}\Big) e^{2 c_1 R} E_i(-2 c_1 R) \\ &- \Big(1 + c_1 R + \frac{c_1^2 R^2}{3}\Big)\Big(1 - c_2 R + \frac{c_2^2 R^2}{3}\Big) e^{2 c_2 R} E_i(-2 c_2 R) \\ &+ \Big(1 - c_1 R + \frac{c_1^2 R^2}{3}\Big)\Big(1 - c_2 R + \frac{c_2^2 R^2}{3}\Big) e^{2 (c_1 + c_2) R} E_i(-2 (c_1 + c_2) R)\Big] \\ &- \Big[2 R c_1 c_2 + \frac{2}{3}(c_1^2 c_2 + c_1 c_2^2) R^2 + \frac{1}{3} c_1^2 c_2^2 R^3\Big]\Big\}, \end{aligned} \tag{20c}$$

$$\delta_2(R, c_1, c_2) = \frac{c_1^3 c_2^3}{\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^6} \cdot \delta_1\left(R, \frac{c_1 + c_2}{2}, \frac{c_1 + c_2}{2}\right). \tag{20d}$$

$E_i(x)$ ist der Integrallogarithmus und C die Eulersche Konstante, $C = 0{,}577215\ldots$ Trotz dieser langweiligen Formel sind dabei nur die Lösungen nullter Näherung von (7b) und (7c) benutzt. Das wird nun bei kleinem R nur einen äußerst winzigen Fehler in der Störungsenergie ausmachen. Außerdem verschiebt dieser Fehler die Gesamtenergie auf jeden Fall ein bischen nach oben, so daß die Abschätzung als obere Grenze gültig bleibt.

Ich gebe auch sogleich die bei der Variationsmethode benutzten Formeln an (ohne Beweis).

Bei dieser Methode setzen wir

$$\psi = e^{-\frac{c}{2}(r_{1a}+r_{2b})} + e^{-\frac{c}{2}(r_{2a}+r_{1b})}, \tag{21}$$

und erhalten

$$E_{H_2} = \text{Min. von}\left[\frac{c^2M + cL}{N} + \frac{2}{R}\right], \tag{21a}$$

$$N = 1 + e^{-2cR}\left(1 + cR + \frac{c^2R^2}{3}\right)^2, \tag{21b}$$

$$M = 2 + e^{-2cR}\left[4\left(1+cR+\frac{c^2R^2}{3}\right)(1+cR) - 2\left(1+cR+\frac{c^2R^2}{3}\right)^2\right]. \tag{21c}$$

$$\left.\begin{aligned}
L &= L_1 + L_2 + \delta,\\
L_1 &= -4 - \frac{2}{cR} + e^{-2cR}\left(\frac{2}{cR} + 2\right)\\
&\qquad - e^{-2cR}\left(\frac{3}{4} + \frac{3}{2}cR + \frac{c^2R^2}{3}\right),\\
L_2 &= -8e^{-2cR}\left(1 + cR + \frac{c^2R^2}{3}\right)(1 + cR)\\
&\quad - e^{-2cR}\left(\frac{5}{4} + \frac{5}{2}cR + 2c^2R^2 + \frac{2}{3}c^3R^3\right),\\
\delta &= \frac{12}{5}\left\{\frac{1}{cR}\left[e^{-2cR}\left(1 + cR + \frac{c^2R^2}{3}\right)^2(C + \log cR)\right.\right.\\
&\qquad - 2\left(1 + cR + \frac{c^2R^2}{3}\right)\left(1 - cR + \frac{c^2R^2}{3}\right)E_i(-2cR)\\
&\qquad \left. + e^{2cR}\left(1 - cR + \frac{c^2R^2}{3}\right)^2 E_i(-4cR)\right]\\
&\qquad \left. - e^{-2cR}\left[2cR + \frac{4}{3}c^2R^2 + \frac{1}{3}c^3R^3\right]\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{21d}$$

Bei jedem R bestimmt man nun c so, daß der Ausdruck (21a) möglichst klein wird.

Statt die numerischen Rechnungen tabellarisch darzustellen, gebe ich sie in ein paar einfachen Näherungsformeln an, die bei $R = 0$ und $R = \infty$ richtig und außerdem in der Umgebung des Minimums sehr genau sind. In größerer Entfernung vom Minimum weichen sie ein wenig ab, weil ich nicht zu viele Glieder habe heranziehen wollen. Doch ist dies belanglos. Die Formeln lauten:

Separationsmethode:

$$E_{H_2} = -5{,}6817 + \frac{4{,}2885\,R^2}{0{,}8699 + 0{,}9740\,R + R^2} + \frac{2}{R}, \tag{22}$$

Variationsmethode:

$$E_{H_2} = -5{,}6953 + \frac{3{,}6953\,R^2}{0{,}9114 + 0{,}5502\,R + R^2} + \frac{2}{R}. \tag{22a}$$

Aus diesen leiten wir nach dem oben erwähnten Prinzip die Grenzen ab:

Obere Grenze nach der Separationsmethode:

$$E_{H_2} \leqslant -5{,}8072 + \frac{4{,}3882\,R^2}{0{,}8699 + 0{,}9740\,R + R^2} + \frac{2}{R}. \tag{22b}$$

Untere Grenze nach der Variationsmethode:

$$E_{H_2} \geqslant -5{,}8072 + \frac{3{,}7679\,R^2}{0{,}9114 + 0{,}5502\,R + R^2} + \frac{2}{R}. \tag{22c}$$

Im ersten Falle findet man das Minimum $E_{H_2} = -2{,}3327$ bei $R = 1{,}30$ bis $1{,}32$, im letzten Falle $E_{H_2} = -2{,}3507$ bei $R = 1{,}38$ bis $1{,}40$. Wir setzen daher

$$\underline{R = 1{,}35 \pm 0{,}05,} \qquad \underline{E_{H_2} = -2{,}3417 \pm 0{,}0090.} \tag{22d}$$

Nun ist weiter bei $R = 1{,}35$ in den beiden Fällen

$$\sqrt{\frac{d^2E_{H_2}}{dR^2}} = 0{,}8800, \quad \sqrt{\frac{d^2E_{H_2}}{dR^2}} = 0{,}7964, \quad \text{Mittelwert} = 0{,}8382. \tag{22e}$$

Daraus leitet man wie beim Molekülion die Kernschwingungsenergie ab,

$$E^{\tau}_{H_2} - E_{H_2} = 0{,}0390\,(\tau + \tfrac{1}{2}) - 0{,}00111\,(\tau + \tfrac{1}{2})^2. \tag{22f}$$

Es ist somit die „wahre" Energie des Moleküls im Grundzustande

$$\underline{E^0_{H_2} = -2{,}3225 \pm 0{,}0090,} \tag{22g}$$

und die Dissoziationsarbeit

$$D_{H_2} = (4{,}37 \pm 0{,}12)\ \text{Volt}. \tag{22h}$$

Die Angaben aus experimentellen Daten variieren von 4,34 bis 4,42 Volt und liegen also innerhalb der hier angegebenen Grenzen. Wahrscheinlich ist die Variationsmethode die genauere, daher sprechen die Rechnungen für einen Wert, der zwischen dem Mittelwert 4,37 und dem Grenzwert 4,49 liegt, also etwa 4,42 Volt. Übrigens läßt sich wohl nun aus bekannten Daten

der Bandenspektren und mit Hilfe des nunmehr „exakt" bekannten Energiewertes von H_2^+ die Frage leicht beantworten.

Auch die Oszillationskonstanten 0,0390 und $-0{,}00111$ stimmen vorzüglich. Nach Birge (a. a. O.) würden sie in unseren Einheiten etwa 0,0400 und $-0{,}00105$ lauten. Dagegen sollte das Trägheitsmoment und der Kernabstand ein wenig größer sein, etwa $R = 1{,}43$. Doch dürfte wohl auch die experimentelle Bestimmung dieser Größe noch ein wenig unsicher sein wegen der Kopplung zwischen Rotations- und Oszillationsenergie, so daß die angegebenen Grenzen $R = 1{,}35 \pm 0{,}05$ noch ausreichen.

Die zweiquantigen Zustände. Entsprechend den Quantenzahlen des zweiten Elektrons,

$$(2, 0, 0), \qquad (2, 1, 0), \qquad (2, 1, \pm 1),$$

hat man folgende zweiquantige Zustände

$$1s\,2s\,{}^{1,3}\Sigma_g, \qquad 1s\,1p\,{}^{1,3}\Sigma_u, \qquad 1s\,2p\,{}^{1,3}\Pi_u,$$

von denen die Π-Terme doppelt sind und erst durch Rotationskopplung aufspalten. Wir wollen sie hier als einfach betrachten. Die Π-Terme sind bekannt. Der $2p\,{}^1\Pi$-Term entspricht dem C-Zustand, dem oberen Zustand der Wernerbanden. Der $2p\,{}^3\Pi$-Term entspricht dem unteren Zustand der von Richardson und Davidson[1]) kürzlich entdeckten neuen Banden des Triplettsystems. Der $2p\,{}^1\Sigma$-Term entspricht dem B-Zustand der Lymanbanden, der $2p\,{}^3\Sigma$-Term dagegen der von Heitler und London gefundenen Abstoßung zweier unangeregten H-Atome, und gibt somit als Endzustand Anlaß zu einem kontinuierlichen Spektrum[2]). Der $2s\,{}^1\Sigma$-Term ist wohl unbekannt, während der Tripletterm $2s\,{}^3\Sigma$ dem Endterm der Fulcherbanden entspricht. Sämtliche Zustände, mit Ausnahme von $2p\,{}^3\Sigma$, dissoziieren nach Hund (a. a. O.) in ein unangeregtes und ein zweiquantiges H-Atom.

Die $2p\,\Pi$-Zustände. Die beiden Zustände sind von Kemble und Zeener (a. a. O.) nach der Heitler-Londonschen Methode behandelt, doch ist das Resultat quantitativ nicht befriedigend.

Auf die Berechnung der ungestörten Energie des $2p\,\Pi$-Elektrons brauche ich nicht mehr einzugehen, das Resultat wird in der ersten Spalte der Tabelle 2 angegeben. Da die Störungsenergie im Verhältnis zu der gesamten Elektronenenergie nunmehr recht unbedeutend ist, so dürfen wir bei ihrer Berechnung eine weitere Vereinfachung vornehmen und dennoch genaue Resultate erwarten. Wie beim Grundzustand beschränken wir

[1]) O. W. Richardson u. P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 658, 1931.

[2]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **62**, 624, 1930.

uns auf das Hauptglied der ungestörten Eigenfunktion, welches hier bedeutend genauer ist. Die weitere Vereinfachung besteht darin, daß wir Größen vernachlässigen, die den δ_1 und δ_2 von (20b) entsprechen. Es ergibt sich dann für die Störungsenergie die hinreichend genaue Formel:

$$E_s = \frac{c_2^3 R^2}{45} \frac{1 + c_2 R}{1 + c_2 R + \frac{2}{5} c_2^2 R^2 + \frac{1}{15} c_2^3 R^3}$$

$$- \frac{1}{N} \left\{ \frac{c_1 c_2^5}{16\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^5} \left[1 + 2R \frac{c_1 + c_2}{2} + \frac{82}{45} R^2 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^2 \right.\right.$$

$$\left. + \frac{44}{45} R^3 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^3 + \frac{12}{45} R^4 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^4 \right]$$

$$+ \frac{c_2^5}{\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^4} \left[1 + 2R \frac{c_1 + c_2}{2} \frac{64}{45} R^2 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^2 + \frac{8}{45} R^2 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^3 \right]$$

$$+ \frac{c_1^2 c_2^5}{540\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^6} \left[R^4 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^4 + 2 R^5 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^5 \right]$$

$$\left. \pm \frac{1}{N} \cdot \frac{c_1^3 c_2^5}{6\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^7} \right\} \frac{7}{8} + \frac{7}{4} R \frac{c_1 + c_2}{2} + \frac{3}{2} R^2 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^2$$

$$\left. + \frac{2}{3} R^3 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^3 + \frac{2}{15} R^4 \left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)^4 \right], \quad (23)$$

$$N = \left(1 + c_1 R + \frac{c_1^2}{3} R^2\right) \left(1 + c_2 R + \frac{2}{5} c_2^2 R^2 + \frac{1}{15} c_2^3 R^3\right), \quad (23a)$$

$$c_1 = \sqrt{-E_{100}}, \qquad c_2 = \sqrt{-E_{211}}. \quad (23b)$$

Das Vorzeichen + entspricht dem Singulett-, — dem Triplettzustand. Die numerischen Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben, wobei $E_s = E_s^{(1)} \pm E_s^{(2)}$ gesetzt ist.

Tabelle 2.

R	E_{211}	$E_s^{(1)}$	$E_s^{(2)}$	$2p\,{}^1\Pi - \frac{2}{R}$	$2p\,{}^3\Pi - \frac{2}{R}$	$2p\,{}^1\Pi$	$2p\,{}^3\Pi$
0	— 0,2500	— 0,0021	0,0076	— 4,2445	— 4,2597	∞	∞
1,0	— 0,2460	— 0,0011	0,0123	— 3,1394	— 3,1640	— 1,1394	— 1,1640
1,25	— 0,2442	— 0,0003	0,0137	— 2,9134	— 2,9408	— 1,3134	— 1,3408
1,5	— 0,2420	0,0005	0,0149	— 2,7243	— 2,7541	— 1,3910	— 1,4208
1,75	— 0,2396	0,0015	0,0161	— 2,5629	— 2,5951	— 1,4200	— 1,4522
2,0	— 0,2371	0,0027	0,0171	— 2,4228	— 2,4570	— 1,4228	— 1,4570
2,25	— 0,2344	0,0040	0,0179	— 2,3012	— 2,3370	— 1,4124	— 1,4482
2,5	— 0,2316	0,0053	0,0187	— 2,1954	— 2,2328	— 1,3954	— 1,4328
3,0	— 0,2297	0,0076	0,0198	— 2,0241	— 2,0637	— 1,3574	— 1,3970

Wir können auch hier den Verlauf der Terme bei $R = 0$ und in der Umgebung des Minimums hinreichend genau durch ein paar einfache Formeln angeben, die zwar bei $R = \infty$ nicht mehr richtig sind. Sie lauten:

$$2p\,^1\Pi = -4{,}2445 + \frac{R^2}{0{,}1646 + 0{,}4612\,R + 0{,}2772\,R^2} + \frac{2}{R}, \quad (24)$$

$$2p\,^3\Pi = -4{,}2597 + \frac{R^2}{0{,}1615 + 0{,}4683\,R + 0{,}2802\,R^2} + \frac{2}{R}. \quad (24\,a)$$

Aus diesen Formeln oder auch aus der Tabelle selbst entnehmen wir die Gleichgewichtsabstände,

$$R_0 = 1{,}92 \quad \text{bzw.} \quad R_0 = 1{,}96, \quad (24\,b)$$

die Minimalwerte der Energie,

$$(2p\,^1\Pi)_0 = -1{,}4238 \quad \text{bzw.} \quad (2p\,^3\Pi)_0 = -1{,}4574, \quad (25)$$

und die Kernschwingungsenergie

$$\left.\begin{aligned}(2p\,^1\Pi)^\tau - (2p\,^1\Pi)_0 &= 0{,}0235\,(\tau + \tfrac{1}{2}) - 0{,}00079\,(\tau + \tfrac{1}{2})^2,\\ (2p\,^3\Pi)^\tau - (2p\,^3\Pi)_0 &= 0{,}0229\,(\tau + 1) - 0{,}00063\,(\tau + \tfrac{1}{2})^2.\end{aligned}\right\} \quad (25\,a)$$

Nach Angaben von Birge (a. a. O.) sind die Oszillationskonstanten des Singulettzustandes etwa 0,0222 und $-0{,}00061$. Die des Triplettzustandes sind wegen der beschränkten Übergangsmöglichkeiten bei den emittierten Banden noch nicht sehr genau bekannt. Nach Richardson und Davidson (a. a. O.) hat man bei $\tau = 1$ und $\tau = 0$ die Energiedifferenz 0,0212, nach der obigen Formel ergibt sich 0,0216.

Aus (25) und (25a) ergeben sich die „wahren" Minimalwerte der Energie

$$-1{,}4123 \quad \text{und} \quad -1{,}4461, \quad (25\,b)$$

oder die Werte der Dissoziationsarbeit

$$D(2p\,^1\Pi) = 0{,}1623 = 2{,}197 \text{ Volt}, \quad D(2p\,^3\Pi) = 0{,}1961 = 2{,}655 \text{ Volt} \quad (25\,c)$$

Die experimentellen Werte sind etwa

$$2{,}27 \text{ Volt} \quad \text{und} \quad 2{,}84 \text{ Volt}.$$

Der Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Werten ist von der gleichen Größenordnung wie bei den $2p$-Termen von Helium, wenn man eine entsprechende einfache Störungsrechnung macht. Wir könnten daher die berechneten Werte ein wenig verbessern durch eine ähnliche Korrektion wie beim Grundzustand. Doch wollen wir das hier nicht tun, damit man die Reichweite der rein theoretischen Rechnung deutlicher sieht.

Die $p\,\Sigma$-Zustände. Der $2p\,{}^1\Sigma$- oder B-Zustand ist von Zeener und Guillemin (a. a. O.) behandelt. Sie finden einen Wert der Dissoziationsenergie von 2,64 Volt gegen den experimentellen Wert 3,37 Volt. Ihr Resultat ist also numerisch nicht befriedigend, trotzdem sie, im Gegensatz zu Kemble und Zeener (a. a. O.), die leistungsfähigere Variationsmethode heranziehen. Wir wollen hier die $2p\,\Sigma$-Zustände in ganz ähnlicher Weise wie die $2p\,\Pi$-Zustände behandeln.

Es ist aber hier ein Unterschied gegenüber dem vorhergehenden Fall, denn die erste Näherung der von α abhängigen Funktion enthält schon zwei Glieder, und das würde die Rechnung erheblich erschweren. Abgesehen von der Exponentialfunktion enthält diese Funktion $f(\alpha)$ die nullte und erste Potenz von α bzw. x, und dieser Teil liegt zwischen α und $\alpha - 1$ bzw. $x + 2\sqrt{C}$ und x. Beide gehen bei $R = 0$ ineinander über, und es macht keinen wesentlichen Unterschied, welche wir von den beiden benutzen. Ich habe es als etwas richtiger gefunden, die Funktion $f(\alpha)$ proportional $\alpha \sim x + 2\sqrt{C}$ als proportional $\alpha - 1 \sim x$ zu setzen. Dann erhält man folgenden Ausdruck für die Störungsenergie:

$$
\begin{aligned}
E_s = {} & -\frac{2c_2^2R^3}{45}\cdot\frac{1+c_2R}{1+c_2R+\frac{9}{20}c_2^2R^2+\frac{7}{60}c_2^3R^3+\frac{1}{60}c_2^4R^4} \\
& -\frac{1}{N}\left\{\frac{c_1c_2^5}{16\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^5}\left[1+2R\frac{c_1+c_2}{2}+\frac{91}{45}R^2\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^2\right.\right. \\
& \qquad \left. + \frac{62}{45}R^3\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^3+\frac{32}{45}R^4\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^4\right] \\
& + \frac{c_2^5}{16\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^5}\left[1+2R\frac{c_1+c_2}{2}+\frac{82}{45}R^2\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^2+\frac{44}{45}R^3\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^3\right] \\
& \left. + \frac{c_1^3c_2^5}{540\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^6}\left[R^4\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^4+2R^5\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^5\right]\right\} \\
& \pm \frac{1}{N}\,\frac{c_1^3c_2^5}{6\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^7}\left\{\frac{7}{8}+\frac{7}{4}R\frac{c_1+c_2}{2}+\frac{13}{8}R^2\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^2\right. \\
& \left. + \frac{11}{8}R^3\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^3+\frac{1}{3}R^4\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^4+\frac{1}{15}R^5\left(\frac{c_1+c_2}{2}\right)^5\right\}, \qquad (26)
\end{aligned}
$$

$$
N = \left(1+c_1R+\frac{c_1^2R^2}{3}\right)\left(1+c_2R+\frac{9}{20}c_2^2R^2+\frac{7}{60}c_2^3R^3+\frac{1}{60}c_2^4R^4\right), \qquad (26\,a)
$$

$$
c_1 = \sqrt{-E'_{100}}, \qquad c_2 = \sqrt{-E_{210}}. \qquad (26\,b)
$$

Tabelle 3.

R	E_{210}	$E_0^{(1)}$	$E_0^{(2)}$	$2p\,^1\Sigma - \frac{2}{R}$	$2p\,^3\Sigma - \frac{2}{R}$	$2p\,^1\Sigma$	$2p\,^3\Sigma$
0	— 0,2500	— 0,0021	0,0076	— 4,2445	— 4,2597	∞	∞
1,0	— 0,2584	— 0,0102	0,0151	— 3,1581	— 3,1883	— 1,1581	— 1,1883
1,25	— 0,2631	— 0,0145	0,0186	— 2,9416	— 2,9788	— 1,3416	— 1,3788
1,5	— 0,2690	— 0,0195	0,0225	— 2,7637	— 2,8087	— 1,4304	— 1,4754
1,75	— 0,2754	— 0,0245	0,0267	— 2,6141	— 2,6675	— 1,4712	— 1,5246
2,0	— 0,2824	— 0,0313	0,0310	— 2,4882	— 2,5502	— 1,4882	— 1,5502
2,25	— 0,2898	— 0,0379	0,0355	— 2,3809	— 2,4519	— 1,4921	— 1,5631
2,5	— 0,2973	— 0,0449	0,0399	— 2,2901	— 2,3699	— 1,4901	— 1,5699
2,75	— 0,3047	— 0,0522	0,0442	— 2,2115	— 2,2999	— 1,4842	— 1,5726
3,0	— 0,3116	— 0,0597	0,0484	— 2,1447	— 2,2415	— 1,4780	— 1,5748

In der Tabelle 3 werden, in entsprechender Weise wie in Tabelle 2, die numerischen Resultate für die p Σ-Zustände gegeben. Die Näherungsformeln lauten nun:

$$2p\,^1\Sigma = -4{,}2445 + \frac{0{,}5337\,R + R^2}{0{,}6278 + 0{,}4392\,R + 0{,}3448\,R^2} + \frac{2}{R}, \quad (27)$$

$$2p\,^3\Sigma = -4{,}2597 + \frac{0{,}7060\,R + R^2}{0{,}7886 + 0{,}4190\,R + 0{,}3848\,R^2} + \frac{2}{R}, \quad (27\,a)$$

Beim Singulettzustand leiten wir die Größen ab:

$$\left.\begin{aligned} R_0 &= 2{,}3, \qquad (2p\,^1\Sigma)_0 = -1{,}4922, \\ (2p\,^1\Sigma)^\tau - (2p\,^1\Sigma)_0 &= 0{,}0142\,(\tau + \tfrac{1}{2}) - 0{,}000\,21\,(\tau + \tfrac{1}{2})^2, \end{aligned}\right\} \quad (27\,b)$$

$$(2p\,^1\Sigma)^0 = -1{,}4852, \quad D(2p\,^1\Sigma) = 0{,}2352 = 3{,}185 \text{ Volt}. \quad (27\,c)$$

Experimentell sind die Oszillationskonstanten etwa 0,0122 und — 0,0014, die Dissoziationsenergie 3,37 Volt. R_0 kommt, trotz der deutlich erkennbaren Vergrößerung, etwas zu klein heraus, die Oszillationskonstanten, die sehr viel von R_0 abhängen, deswegen etwas zu groß. In der Energie ist die Übereinstimmung ungefähr wie bei dem $2p\,^3\Pi$-Term.

Bei dem $2p\,^3\Sigma$-Term soll es kein Minimum geben. Es ist auch keines vorhanden, wenn auch ein solches bei noch größeren Abständen sich scheinbar einstellen würde, wegen der Ungenauigkeit der Methode bei großen R.

Die 2 s Σ-Zustände. Diese Zustände sind am schwierigsten zu berechnen. Unser Rechenverfahren entspricht ja genau einer einfachen Störungsrechnung bei Helium, mit Abschirmung für das äußere Elektron. Nun wissen wir ja, daß ein solches Verfahren bei den S-Zuständen von Helium zu ganz falschen Ergebnissen führt, und daß man ganz besondere Methoden[1])

[1]) E. A. Hylleraas u. B. Undheim, ZS. f. Phys. **65**, 759, 1930; E. A. Hylleraas, ebenda **66**, 453, 1930.

heranziehen muß. Eine Berechnung der Störungsenergie nach demselben Muster wie bei den $p\,\Pi$- und $p\,\Sigma$-Zuständen wäre daher sinnlos. Trotzdem habe ich eine Abschätzung versucht, die ich mit allem Vorbehalt wiedergebe. Das Prinzip ist folgendes: Ich berechne die ungestörte Elektronenenergie $E'_{100} + E_{200}$, multipliziere sie mit den Faktoren

$$\frac{4{,}2918}{4{,}25} \quad \text{und} \quad \frac{4{,}3505}{4{,}25}.$$

Dann erhalte ich einen Ausdruck der Elektronenenergie, der bei $R = 0$ oder sehr kleinem R richtig ist. Wir nehmen an, daß er noch beim Gleichgewichtsabstand der Kerne einigermaßen richtig bleibt. Die so berechneten Terme sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

R	E_{200}	$E'_{100} + E_{200}$	$2s\,^1\Sigma - \frac{2}{R}$	$2s\,^3\Sigma - \frac{2}{R}$	$2s\,^1\Sigma$	$2s\,^3\Sigma$
0	— 0,2500	— 4,2500	— 4,2918	— 4,3505	∞	∞
1,0	— 0,2325	— 3,1371	— 3,1680	— 3,2113	— 1,1680	— 1,2113
1,25	— 0,2268	— 2,9094	— 2,9382	— 2,9782	— 1,3382	— 1,3782
1,5	— 0,2215	— 2,7192	— 2,7460	— 2,7802	— 1,4127	— 1,4502
1,75	— 0,2164	— 2,5573	— 2,5825	— 2,6178	— 1,4396	— 1,4749
2,0	— 0,2114	— 2,4167	— 2,4405	— 2,4738	— 1,4405	— 1,4738
2,25	— 0,2068	— 2,2955	— 2,3181	— 2,3498	— 1,4292	— 1,4609
2,5	— 0,2024	— 2,1902	— 2,2118	— 2,2423	— 1,4118	— 1,4423
3,0	— 0,1943	— 2,0161	— 2,0360	— 2,0638	— 1,3693	— 1,3971

Tabelle 5.

Zustand		R_0	E_0	ω_0	$\omega_0 x$	D in Volt
$1s\,^2\Sigma$	theor.	2,0	$-1{,}1951 \pm 0{,}0003$	0,0206	0,000 51	16,18 — 13,54
	exp.	—	—	0,0210	0,000 55	
$1s\,1s\,^1\Sigma$	theor.	$1{,}35 \pm 0{,}05$	$-2{,}3225 \pm 0{,}0090$	0,0390	0,001 11	$4{,}37 \pm 0{,}12$
	exp.	(1,42)	(2,3262)	0,0400	0,001 05	(4,42)
$1s\,2s\,^1\Sigma$	theor.	1,87	— 1,4298	0,0257	0,000 86	2,42
	exp.	—	—	—	—	—
$1s\,2s\,^3\Sigma$	theor.	1,85	— 1,4636	0,0265	0,000 77	2,89
	exp.	(2,0)	—(1,4645)	0,0243	0,000 62	2,90
$1s\,2p\,^1\Sigma$	theor.	2,3	— 1,4852	0,0142	0,000 21	3,19
	exp.	(2,5)	— 1,4989	0,0122	0,000 14	3,37
$1s\,2p\,^3\Sigma$		∞	— 2	—	—	—
$1s\,2p\,^1\Pi$	theor.	1,92	— 1,4123	0,0235	0,007 9	2,20
	exp.	1,99	— 1,4176	0,0222	0,006 1	2,27
$1s\,2p\,^3\Pi$	theor.	1,96	— 1,4461	0,0229	0,000 63	2,66
	exp.	—	— 1,4600	$\omega_0 - 2\omega_0 x = 0{,}0216$		2,84

Aus Tabelle 4 können wir wie üblich Gleichgewichtsabstand, Minimumsenergie und Oszillationsenergie ableiten:

$$\left.\begin{aligned} R_0 &= 1{,}87, \quad 2s\,{}^1\Sigma^\tau = -1{,}4424 + 0{,}0257\,(\tau+\tfrac{1}{2}) - 0{,}000\,86\,(\tau+\tfrac{1}{2})^2, \\ R_0 &= 1{,}85, \quad 2s\,{}^3\Sigma^\tau = -1{,}4767 + 0{,}0265\,(\tau+\tfrac{1}{2}) - 0{,}000\,77\,(\tau+\tfrac{1}{2})^2. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Der Singuletterm ist unbekannt, der Tripletterm stimmt recht gut, auch hinsichtlich der Oszillationskonstanten, mit den Angaben von Birge (a. a. O.) über den unteren Zustand der Fulcherbanden überein. Da wir aber nur eine recht grobe Abschätzung gemacht haben, darf man wohl auf diese Übereinstimmung nicht allzu großes Gewicht legen.

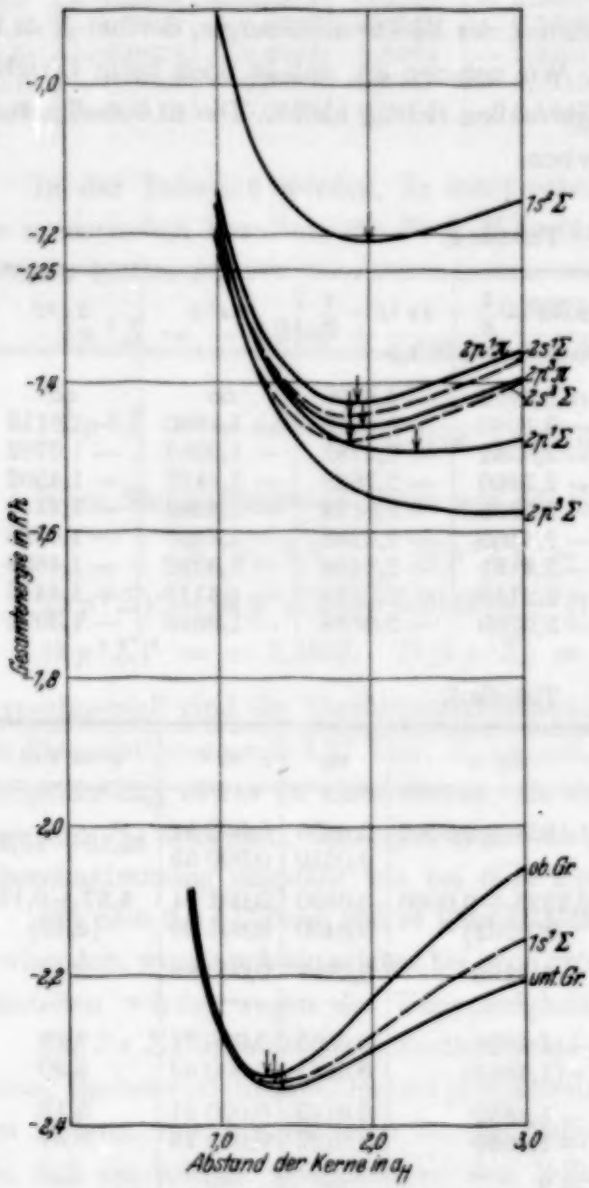


Fig. 1. Elektronenzustände von H_2.

Zusammenfassung der Ergebnisse. Um den Überblick zu erleichtern, stellen wir in Tabelle 5 noch die wichtigsten numerischen Resultate zusammen und vergleichen sie mit den experimentellen Daten. R_0 ist der Gleichgewichtsabstand der Kerne in a_H, E_0 die Gesamtenergie in $R_H h$ nach der neuen Quantenmechanik. ω_0 und $\omega_0 x$ sind die Oszillationskonstanten, ebenfalls in $R_H h$ gerechnet, und D die Dissoziationsarbeit. Die Angaben von experimentell gefundenen Daten sind vielleicht nicht ganz einwandfrei, denn es ist nicht leicht, aus dem großen experimentellen Material, wo bald mit der alten, bald mit der neuen Quantenmechanik gerechnet wird, etwas einheitliches herauszuziehen. Oft stecken ja auch verschiedene Annahmen über die Energie von H_2^+

darin. Es wäre deshalb sehr gut, wenn jemand sich bemühen würde, das jetzt vorhandene experimentelle Material von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu behandeln und wenn möglich, die Resultate in einfache Formeln zu bringen.

Einen quantitativen Überblick über die Potentialkurven erhält man am besten durch die Fig. 1.

Die höheren Zustände können nach ganz demselben Verfahren behandelt werden. Die Ableitung der „ungestörten" Elektronenenergie macht dabei keine Schwierigkeit. Dagegen ist natürlich die Berechnung der Störungsenergie mühsam, und noch mehr die Berücksichtigung der Polarisation des Rumpfes. Doch dürfte Extrapolation von den bekannten Verhältnissen bei $R = 0$ (Helium), wegen der guten ersten Näherung der Eigenfunktion weitgehend genügen.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß sämtliche höheren Zustände von $n = 3$ an existenzfähig sind, auch wenn die Hauptquantenzahl, wie beim ${}^2p\,{}^3\Sigma$, bei der Dissoziation um 1 (oder mehr) verkleinert wird.

Z. Z. *Göttingen*, Juli 1931.

Über magnetische Strukturanalyse. I.

Von **N. S. Akulov** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1931.)

Es wird gezeigt, daß die Lage des Punktes maximaler Krümmung der Magnetisierungskurve einer pseudoisotropen Legierung hauptsächlich von der Gitterstruktur der Elementarkristalle, die diese Legierung bilden, abhängt. Durch eine Deformation des Materials wird dieser Anisotropiepunkt verschmiert und verschoben. Diese Tatsachen ermöglichen die Entwicklung der magnetischen Strukturanalyse.

§ 1. Die bekannte Tatsache, daß bei der Temperatur des Curiepunktes die ferromagnetischen Materialien paramagnetisch werden, wurde in der Metallographie zur Untersuchung der Modifikationsumwandlungen benutzt.

Es handelt sich hier um eine Aufgabe der magnetischen Analyse, d. h. um eine Methode, mittels magnetischer Messungen im gegebenen Falle der Sättigungsintensität die verschiedenen Umwandlungen in den ferromagnetischen Legierungen zu untersuchen[1]).

Die Fortschritte der letzten Zeit in der Erklärung und quantitativen Beschreibung ferromagnetischer Erscheinungen lassen eine weitere Entwicklung der magnetischen Strukturanalyse erreichen.

Wir zeigen hier, daß mit Hilfe der magnetischen Messungen die folgenden wichtigen Aufgaben gelöst werden können.

Nach gegebenem Verlauf der Magnetisierungskurve muß man

1. die kristallinische Struktur einer Legierung und

2. die durch plastische Deformation verursachte Veränderung in der Verteilung der kristallographischen Achsen der Elementarkristalle, aus denen eine Legierung aufgebaut ist, bestimmen[2]).

§ 2. Stellen wir uns einen Eiseneinkristall vor. Wenn seine Magnetisierungskurven für verschiedene Richtungen relativ zu seinen Achsen festgestellt sind, so findet man, daß er drei äquivalente zueinander senkrechte Achsen der leichteren Magnetisierung hat. Diese Messungen lassen also die Würfelsymmetrie des Kristalls nachweisen.

Mit Hilfe der gleichen Messungen kann ebenfalls festgestellt werden, daß der Kobalteinkristall zum hexagonalen System gehört.

---

[1]) Siehe z. B. F. Körber, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **12**, 353, 1930. Siehe auch O. v. Auwers, Phys. ZS. **28**, 871, 1927.

[2]) Diese Möglichkeit erscheint nur bei Materialien mit kleinen inneren elastischen Spannungen.

Eine solche Methode zur Bestimmung des kristallographischen Systems ist an sich ganz einfach, aber unpraktisch, denn die Messungen lassen sich schwieriger durchführen, als auf röntgenometrischem Wege dieselbe Aufgabe gelöst werden kann.

Es entsteht aber die Frage, ob nach dem Verlauf einer einzigen Magnetisierungskurve eines pseudoisotropen polykristallinischen Materials die kristallinische Struktur der Elementarkristalle, aus denen dieser Polykristall aufgebaut ist, bestimmt werden kann.

Diese Frage kann man positiv beantworten.

Wir zeigen nämlich in den § 4, 5, daß der Verlauf der idealen Magnetisierungskurve[1]) *für sämtliche Legierungen mit einer bestimmten Art der Gitterstruktur* (abgesehen von den Maßstäben nach den H- und J-Achsen des HJ-Diagramms) ungefähr *derselbe* ist.

Dabei hat die Magnetisierungskurve für eine bestimmte Magnetisierungsintensität einen scharf ausgedrückten Punkt der maximalen Krümmung, der bei den Polykristallen verschiedener Struktur verschiedene Lage auf der J-Achse des HJ-Diagramms hat. Wir nennen diesen Punkt Anisotropiepunkt, denn seine Lage wird durch den Charakter der kristallographischen Anisotropie des Kristalls bestimmt; z. B. liegt der Anisotropiepunkt für Polykristalle des hexagonalen Systems in der Mitte des Intervalls $0 < J < J_{\text{Sätt.}}$, d. h.

$$J_A = \tfrac{1}{2} J_{\text{Sätt.}}.$$

Demgegenüber ergibt sich für Polykristalle regulären Systems (körperzentriertes Gitter):

$$J_A = 0{,}827\, J_{\text{Sätt.}}.$$

Dadurch läßt sich die erste Aufgabe des § 1 ohne weiteres lösen.

Was die zweite Aufgabe anbetrifft, so wird die Möglichkeit ihrer Lösung dadurch bedingt, daß unter dem Einfluß der Deformation des Polykristalls die Lage des Anisotropiepunktes verändert wird.

§ 3. Um das oben Erwähnte in einer anschaulichen Weise zu zeigen, können wir mit dem hexagonalen Einkristall, der eine einzige Achse, also zwei antiparallele Richtungen der leichteren Magnetisierung ([1000] und [$\bar{1}$000]) hat, beginnen.

Es läßt sich, von den Symmetrieeigenschaften eines solchen Kristalls ausgehend, leicht zeigen, daß seine innere Energie in Abhängigkeit von

[1]) D. h. die nach Steinhaus gemessen ist.

der Richtung der Sättigungsmagnetisierung in bezug zur hexagonalen Achse in folgender Weise dargestellt werden kann:

$$T_\varphi = T_{1000} + K \sin^2 \varphi, \tag{1}$$

wo φ der Winkel zwischen dem Magnetisierungsvektor $\mathfrak{J}$ und der [1000]-Achse ist.

Die Abhängigkeit $T(\varphi)$ ist in Fig. 1 in Polarkoordinaten dargestellt.

Was diesen Vektor $\mathfrak{J}$ anbetrifft, so nehmen wir ebenso wie in der Weissschen Theorie an, daß seine Richtung ohne Vorhandensein des äußeren Feldes mit einer der Richtungen der leichteren Magnetisierung [1000] oder [$\bar{1}$000] zusammenfallen wird und dabei seine absolute Größe ungefähr gleich der Sättigung ist.

Also vom äußeren Standpunkt aus ist unser Modell dasselbe wie das der Weissschen Theorie. Aber, abgesehen von verschiedenen Ansichten über die Ursache des Vorhandenseins einer solchen spontanen oder, besser ausgedrückt, „pseudospontanen" Magnetisierung hat unser Modell, wie schon früher ausführlich gesagt wurde [1]), andere Eigenschaften, als das Weisssche Modell. Dieser Unterschied bezieht sich auf die Frage der *Stabilität* dieses Vektors „spontane Magnetisierung". Wirkt ein äußeres Feld in der Richtung $\mathfrak{H}$ (Fig. 1) unter dem Winkel $\psi < \pi/2$ relativ zur [1000]-Achse, so wird sich der Vektor $\mathfrak{J}$, wenn seine Ausgangslage mit [1000] zusammenfällt, unter dem Einfluß des Magnetfeldes drehen, ohne daß dabei die Parallelität der einzelnen Momente (Spinmomente der Elektronen), aus denen der Vektor $\mathfrak{J}$ gebildet ist, zerstört wird. Bei starken Magnetfeldern wird dabei $\mathfrak{J} \| \mathfrak{H}$.

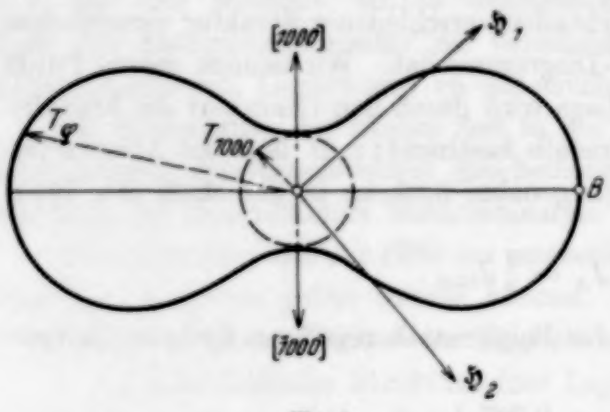


Fig. 1.

Diese Beibehaltung der Parallelität ist eine der Haupteigenschaften des beschriebenen *Drehprozesses*, die in der Weissschen Theorie durch das Vorhandensein des inneren Magnetfeldes von der Größenordnung 10^6 Gauß und in der Theorie von Heisenberg durch Austauscheffekt erklärt werden kann.

---

[1]) N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **67**, 794, 1931; **69**, 78, 1931.

Anders wird es aber, wenn die Anfangsrichtung des Vektors $\mathfrak{J}$ und die Feldrichtung $\mathfrak{H}$ einen Winkel $\psi > \pi/2$ bilden.

Nach der Theorie von Weiss wird sich der Vektor $\mathfrak{J}$ auch in diesem Falle drehen, ohne daß dabei die obenerwähnte Parallelität der einzelnen Momente zerstört wird (wegen des Vorhandenseins des inneren Magnetfeldes).

Bei $\mathfrak{J} \perp [1000]$ wird die Lage des Vektors dem Maximum der inneren Energie entsprechen und von hier geht der Vektor $\mathfrak{J}$ in die neue Richtung der leichteren Magnetisierung $[\bar{1}000]$ von selbst über. Dabei erhält man nach (1) die Hystereseverluste von der Größenordnung

$$(T_\varphi)_{\max} - (T_\varphi)_{\min} = K.$$

Die Erfahrung zeigt aber, daß die Anisotropiekonstante K von der Größenordnung 10^6 Erg ist. Der „energetische Berg" B (Fig. 1) ist also so hoch, daß die *irreversible* Drehung des Vektors $\mathfrak{J}$ nach der klassischen Theorie zu viel größeren Hystereseverlusten führt, als es die Beobachtung zeigt. Die Weisssche Theorie der Hystereseverluste führt also zu Schwierigkeiten derselben Art, wie in der klassischen Theorie der Atom zertrümmerung. Diese Schwierigkeit fällt fort bei der Annahme, daß der Übergang des Vektors $\mathfrak{J}$ durch den „energetischen Berg" B nicht vor sich gehen kann, ohne daß dabei die Parallelität der einzelnen Spinmomente, die den Vektor $\mathfrak{J}$ bilden, gestört wird. *Man erhält hier eine Art der Diffusion der Spinwellen durch den energetischen Berg hindurch.*

Angesichts der Möglichkeit einer Zerstörung der Parallelität der einzelnen Magnetmomente, die den Vektor $\mathfrak{J}$ bilden, welche in der klassischen Theorie nicht geschehen könnte, sprechen wir von der Unmöglichkeit spontaner Magnetisierung.

Betrachtet man also einen endlichen *fest abgegrenzten* Raumbereich im Kristall und bestimmt man das resultierende Spinmoment pro Volumeneinheit, so wird der absolute Betrag dieses Momentes infolge der Zerstörung der Parallelität der einzelnen Spinmomente sich unter dem Einfluß des Magnetfeldes ändern und durch Null hindurchgehen. Das resultierende Spinmoment pro Volumeneinheit, das sich auf ein bestimmtes Kristallgebiet bezieht und sich unter dem Einfluß des Feldes ändert, kann als *temporäre Magnetisierung* bezeichnet werden.

Nur in höheren Magnetfeldern erhält man den Drehprozeß, bei welchem sich alle Spinmomente drehen, ohne daß ihre gegenseitige Parallelität zerstört wird[1]).

In der letzten Zeit erkennt auch Heisenberg die Unmöglichkeit spontaner Magnetisierung in dem Sinne der Unzerstörbarkeit der gegenseitigen Parallelität der Spinmomente unter dem Einfluß kleinerer Magnetfelder; dabei macht er aber die zusätzliche Hypothese, daß diese Zerstörung (Inversionsprozeß) an der Grenze der zwei „spontan magnetisierten" Gebiete vor sich geht.

Abgesehen von der Möglichkeit dieser beiden Prozesse (Inversions- und Drehprozeß) und eines dritten, der in starken Magnetfeldern vor sich geht, gibt es einen wichtigen Unterschied zwischen der Weissschen und unserer Theorie. In der letzten werden nämlich die Hysteresisverluste hauptsächlich mit dem Inversionsprozeß verknüpft. Dies folgt aus dem Vergleich der Theorie mit den Messungsergebnissen von Sizoo. *Die Inversion kann also erst beginnen, nachdem das äußere Magnetfeld eine kritische Größe erreicht hat.* Diese kritische „Koerzitivkraft" hängt weitgehend von der Deformation des Gitters ab. Bei den undeformierten Kristallen strebt diese Kraft gegen Null. Wir beschränken uns hier auf diesen Fall.

Wir bezeichnen mit ϑ den Winkel zwischen der Senkrechten zu $\mathfrak{H}$ und der Richtung der leichteren Magnetisierung des Kristalls, die dem $\mathfrak{H}$ am nächsten liegt.

Nachdem die Inversion beendigt ist, wird der Magnetisierungsvektor längs der beiden Richtungen leichterer Magnetisierung des Kristalls gerichtet, die einen kleinsten Winkel mit der Feldrichtung bilden. Man erhält also für die Projektion des Vektors $\mathfrak{J}$ auf $\mathfrak{H}$:

$$J_A = J_{\text{Satt.}} \cos \vartheta. \tag{2}$$

Bis zur Intensität J_A wird der Kristall schon in kleinen Magnetfeldern magnetisiert. Weitere Magnetisierung ist aber nur in stärkeren Feldern möglich. Sie ist mit dem Drehprozeß verknüpft.

Die Magnetisierungskurve des Kobalteinkristalls wird also in zwei Äste geteilt: 1. $0 \leqq J \leqq J_A$, die durch Inversion, und 2. $J_A \leqq J \leqq J_{\text{Satt.}}$, die durch den Drehprozeß (Aufsteigung des figurativen Punktes auf den energetischen Berg B, Fig. 1) verursacht ist.

---

[1]) Bei weiterer Verstärkung des Feldes erhält man noch einen dritten Prozeß (Paraprozeß), der auch in einer zwar geringen Vermehrung der Zahl der dem Felde parallelen und der Verminderung der antiparallelen Spinmomente besteht und der nach dem Übergang durch Curiepunkt den Paramagnetismus des Kristalls bedingt (N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **69**, 822, 1931).

Dem Punkt $J_A = J_{\text{Satt.}} \cos\vartheta$ wird ein Knick entsprechen. Unsere Aufgabe ist, die Lage eines solchen Knicks für die Magnetisierungskurve des pseudoisotropen Polykristalls zu finden.

§ 4. *Die Polykristalle mit hexagonaler Struktur.* Betrachten wir einen pseudoisotropen Polykristall, in welchem die sämtlichen Achsen der Elementarkristalle, die diesen Polykristall bilden, gleichwahrscheinlich gerichtet sind. Stellen wir uns eine Kugeloberfläche vor und führen aus ihrem Mittelpunkt die Einheitsvektoren, die den Vektoren $\mathfrak{J}$ parallel sind. Die Schnittpunkte dieser Vektoren mit der Kugeloberfläche werden gleichmäßig verteilt.

Wählt man nun irgendeine Richtung, z. B. die Feldrichtung, als Polarachse, so erhält man für die Wahrscheinlichkeit der Lage des Magnetisierungsvektors im Intervall $\vartheta', \vartheta' + d\vartheta'$, wo ϑ' der Winkel zwischen $\mathfrak{J}$ und der Feldrichtung vor dem Inversionsprozeß ist:

$$dW' = \tfrac{1}{2} \sin\vartheta' d\vartheta'. \tag{3}$$

Unter dem Einfluß des äußeren Feldes wird die obengenannte Gleichwahrscheinlichkeit gestört, und nachdem die Inversion beendigt ist, verschwinden die sämtlichen Schnittpunkte, die dem Intervall $\pi/2 < \vartheta'$ entsprechen. Umgekehrt verdoppeln sich alle Schnittpunkte des Intervalls $0 < \vartheta' < \pi/2$. Man erhält also für das Intervall $\pi/2 < \vartheta' < \pi$:

$$dW = 0 \tag{4}$$

und im Intervall $0 < \vartheta < \pi/2$ bei Benutzung von (3)

$$dW = \sin\vartheta \, d\vartheta. \tag{5}$$

Für den Mittelwert der Projektion des Vektors $\mathfrak{J}$ auf die Feldrichtung erhält man gemäß (2) und (5)

$$J_A = J_{\text{Satt.}} \int_0^{\pi/2} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = \tfrac{1}{2} J_{\text{Satt.}}. \tag{I}$$

Bei den Magnetisierungskurven für die Polykristalle hexagonaler Struktur haben wir also den Anisotropiepunkt in der Mitte des Intervalls $0 < J < J_{\text{Satt.}}$.

Er wird durch den Punkt der maximalen Krümmung der Magnetisierungskurve bestimmt und teilt diese Kurve in zwei Äste: 1. $0 < J < \frac{1}{2} J_{\text{Satt.}}$, die dem Inversionsprozeß, und 2. $\frac{1}{2} J_{\text{Satt.}} < J < J_{\text{Satt.}}$, die dem Drehprozeß entsprechen.

§ 5. *Die Polykristalle mit regulärer Struktur.* In den Kristallen mit regulärer Struktur befinden sich mehr als zwei Richtungen leichterer

Magnetisierung, nämlich sechs, wenn diese Richtungen mit den Würfelkanten (z. B. bei Eisen), oder auch acht, wenn die Richtungen der leichteren Magnetisierung mit den Würfeldiagonalen zusammenfallen (z. B. bei Ni). Dadurch werden die Prozesse in diesen Kristallen komplizierter, als in hexagonalen Kristallen. Bei regulären Kristallen ist nicht nur die Längsinversion möglich, bei welcher der Vektor $\mathfrak{J}$ die entgegengesetzte Richtung einnimmt, sondern auch die Quer- und Schräginversion, bei welcher der Winkel zwischen Anfangs- und Endrichtung des Vektors $\mathfrak{J}$ einem geraden oder einem ungeraden Winkel gleicht. Die Haupteigenschaft des Inversionsprozesses, nämlich daß vor und nach diesem Prozesse die Vektoren $\mathfrak{J}$ längs den kristallographisch äquivalenten Richtungen (leichterer Magnetisierung) gerichtet sind, wird in sämtlichen Fällen beibehalten.

a) Die Kristalle mit sechs Richtungen leichterer Magnetisierung. Die innere Energie der Kristalle dieser Art kann durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$T = T_{100} + 2K(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^1 s_1^2), \tag{6}$$

wo s_1, s_2, s_3 die Kosinus der Winkel zwischen $\mathfrak{J}$ und [100], [010] und [001] sind, und K die Anisotropiekonstante des Kristalls bedeutet.

Setzt man für den Fall, wo der Vektor in der Würfelebene liegt,

$$s_1 = \cos\varphi, \quad s_2 = \sin\varphi, \quad s_3 = 0,$$

wo φ den Winkel zwischen $\mathfrak{J}$ und [100] bedeutet, so erhält man:

$$T_\varphi = T_{100} + \frac{K}{4}(1 - \cos 4\varphi). \tag{7}$$

Die Abhängigkeit der inneren Energie T von φ ist in Fig. 2 in Polarkoordinaten dargestellt.

Wenn das äußere Magnetfeld $\mathfrak{H}$ längs $\mathfrak{H}_1$ gerichtet ist (Fig. 2) und dabei [100] die Ausgangsrichtung von $\mathfrak{J}$ ist, so daß der Winkel $\mathfrak{H}, \mathfrak{J} < \pi/4$ ist, so wird der Vektor $\mathfrak{J}$ unter dem Einfluß des äußeren Feldes sich drehen und der Winkel $\mathfrak{H}, \mathfrak{J}$ wird mit wachsender Feldstärke verringert, so daß man bei starken Feldern erhält: $\mathfrak{J} \parallel \mathfrak{H}$.

Der Drehprozeß fängt hier also unmittelbar nach dem Anfang der Wirkung des äußeren Feldes an.

Anders wird es, falls die Ausgangsrichtung des Vektors $\mathfrak{J}$ wieder [100], aber das äußere Feld jetzt längs $\mathfrak{H}_2$ gerichtet ist. Dann geht zuerst der Vektor $\mathfrak{J}$ durch die Inversion in die andere Richtung leichterer Magnetisierung [010] über, die einen kleineren Winkel mit $\mathfrak{H}_2$ als die [100]-Richtung bildet. Erst bei weiterer Verstärkung des Feldes beginnt der Drehprozeß.

Das Vorhandensein des Inversionsprozesses führt also dazu, daß der Vektor $\mathfrak{J}$ bei seiner Drehung das Maximum der Energie nicht durchschneidet. Da nach unserer Annahme die Inversion schon in kleinen Feldern beendigt wird, der Drehprozeß aber nur in stärkeren Feldern vor sich geht, wird dem Ende der Inversion ein Knick auf der Magnetisierungskurve entsprechen. Hier wird aber dieser Knick dem Ende der Querinversion, nicht aber der Längsinversion wie im Falle der Kobalteinkristalle entsprechen.

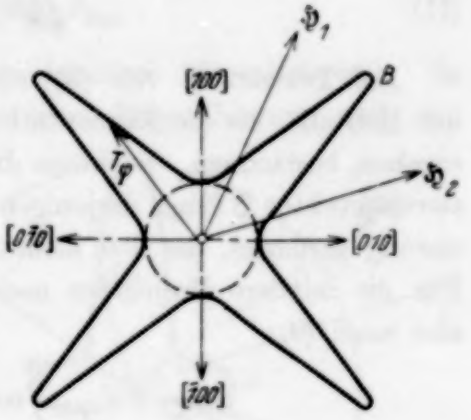


Fig. 2.

Um die Magnetisierungsintensität des Kristalls auszuwerten, die diesem Knick (Anisotropiepunkt) entspricht, müssen wir diejenigen von den sechs Würfelkanten jedes Elementarkristalls in Betracht ziehen, die den *kleinsten* Winkel mit $\mathfrak{H}$ bilden. *Alle* diese Würfelkanten werden *nach* der Inversion mit $\mathfrak{J}$ besetzt, wenn auch *vor* der Inversion dies nicht der Fall war. Um die Berechnung zu vereinfachen, teilen wir dabei die sämtlichen Elementarkristalle in zwei Gruppen:

1. Zur ersteren gehört der Kristall, wenn irgendeine seiner Richtungen leichterer Magnetisierung (die nächstliegende) mit der Feldrichtung den Winkel $\vartheta < \pi/4$ bildet.

Es ist leicht dabei zu sehen, daß nicht zwei Würfelkanten eines und desselben Kristalls diese Bedingung gleichzeitig erfüllen können.

2. Zur zweiten Gruppe gehören alle anderen Kristalle.

Der kleinste Winkel zwischen Feldrichtung und der nächstliegenden Würfelkante des gegebenen Kristalls in dieser Gruppe ist $\pi/4$, der größte Winkel ist $\arccos 1/\sqrt{3}$. Diesen Fall erhält man, wenn eine der Würfeldiagonalen mit der Feldrichtung zusammenfällt.

Für die zweite Gruppe hat man also:

$$\frac{\pi}{4} < \vartheta < \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

In diesem Intervall können zwei Würfelkanten des Kristalls liegen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß der Winkel ϑ zwischen $\mathfrak{H}$ und einer ausgewählten Würfelkante, z. B. [100], im Intervall

$$\vartheta, \vartheta + d\vartheta$$

liegt, ist

$$dW' = \tfrac{1}{2} \sin\vartheta \, d\vartheta. \tag{8}$$

Die gleiche Wahrscheinlichkeit erhält man für jede andere der sechs Würfelkanten des Kristalls. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine beliebige Würfelkante unter dem Winkel $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$ liegt, ist also:

$$dW = 3 \sin\vartheta \, d\vartheta. \tag{9}$$

Bei Benutzung von (9) können wir die Magnetisierungsintensität des Kristalls, die die Elementarkristalle erster Gruppe nach der Inversion ergeben, bestimmen. Nachdem die Inversion beendigt ist, ist der Magnetisierungsvektor $\mathfrak{J}$ längs derjenigen der sechs Richtungen leichterer Magnetisierung gerichtet, die den kleinsten Winkel mit der Feldrichtung bildet. Für die mittlere Projektion nach Beendigung der Inversion erhält man also nach (9):

$$J_1 = 3 J_{\text{Sätt.}} \int_0^{\pi/4} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = \tfrac{3}{4} J_{\text{Sätt.}}. \tag{10}$$

Etwas komplizierter ist die Berechnung der Magnetisierungsintensität J_2 des Polykristalls, die durch die zweite Gruppe der Elementarkristalle verursacht ist. Wir beschränken uns auf die angenäherte Berechnung.

Die Wahrscheinlichkeit, daß der Elementarkristall zur zweiten Gruppe gehört, ist:

$$W_2 = 1 - W_1, \text{ d. h. nach (9): } W_2 = 1 - 3 \int_0^{\pi/4} \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{3}{\sqrt{2}} - 2. \tag{11}$$

Die kleinste Magnetisierungsintensität, die Kristalle der zweiten Gruppe ergeben können, erhält man, wenn alle Magnetisierungsvektoren den Winkel $\arccos \frac{1}{\sqrt{3}}$ bilden,

$$(J_2)_{\min} = W_2 J_{\text{Sätt.}} \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Die größte Intensität erhält man, wenn dieser Winkel $\pi/4$ beträgt:

$$(J_2)_{\max} = W_2 J_{\text{Sätt.}} \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Die Magnetisierungsintensität, die die Kristalle der zweiten Gruppe ergeben, ist also:

$$J_2 = \frac{1}{2} W_2 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot J_{\text{Sätt.}} \pm \frac{1}{2} W_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) J_{\text{Sätt.}}. \tag{12}$$

Bei Benutzung von (10), (12) und (11) erhält man für die Magnetisierungsintensität beide Gruppen der Kristalle nach der Inversion:

$$J_A = \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\sqrt{2}} - 2\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{8}}\right)\right] J_{\text{Satt.}} \pm \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\sqrt{2}} - 2\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{8}}\right) J_{\text{Satt.}}, \quad (13)$$

d. h.

$$J_A = (0{,}825 \pm 0{,}008)\, J_{\text{Satt.}}. \quad (11)$$

b) Die Kristalle mit acht Richtungen leichterer Magnetisierung. In diesem Falle fallen die Richtungen leichterer Magnetisierung mit den Würfeldiagonalen zusammen (z. B. bei Ni).

Die innere Energie wird auch in diesem Falle durch die Beziehung (o) ausgedrückt, wo K jetzt negativ ist[1]).

Die Abhängigkeit für $T(\varphi)$ ist in Fig. 3 in Polarkoordinaten dargestellt. Hier ist nicht nur die Längs- und Querinversion, sondern auch die Schräginversion möglich.

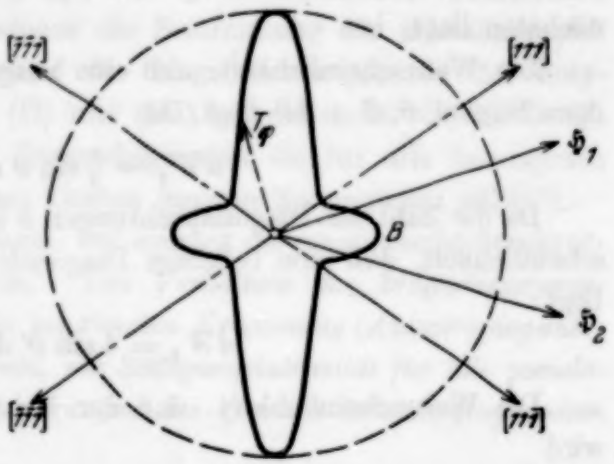


Fig. 3.

Sei z. B. die Ausgangsrichtung von $\mathfrak{J}$ [111] und die Feldrichtung $\mathfrak{H}$, dann geht der Vektor $\mathfrak{J}$ noch vor dem Anfang des Drehprozesses durch die Inversion in die Lage [11$\bar{1}$] über, die den kleinsten Winkel mit der Feldrichtung bildet, und nur von hier aus wird sich der Vektor $\mathfrak{J}$ bis $\mathfrak{J} \parallel \mathfrak{H}_2$ drehen.

Daß dies wirklich so ist, kann man durch die Berechnung der Magnetisierungskurven und der Magnetostriktion der Nickeleinkristalle und durch Vergleichung mit der Erfahrung zeigen, ebenso wie es bei Eiseneinkristallen durchgeführt wurde.

Das Hauptprinzip zur Berechnung der magnetischen Eigenschaften der Kristalle beliebiger Struktur ist also: *Aus der Lage längs einer der Richtungen leichterer Magnetisierung geht der Vektor $\mathfrak{J}$ schon in schwachen Feldern in die neue Richtung leichterer Magnetisierung über, die den kleinsten Winkel mit der Feldrichtung bildet.* Dann beginnt die Drehung des Vektors $\mathfrak{J}$ bei einer Verstärkung des Feldes.

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **59**, 254, 1930.

Zur Berechnung der Magnetisierungsintensität, die dem Ende der Schräginversion entspricht, teilen wir die Elementarkristalle des gegebenen Polykristalls wieder in zwei Gruppen:

$$1.\ 0 < |\vartheta| < \left| \arccos \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right|,$$

$$2.\ \left| \arccos \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right| < |\vartheta| < \left| \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \right|,$$

wo ϑ der Winkel zwischen $\mathfrak{H}$ und der Würfeldiagonale, die dem $\mathfrak{H}$ am nächsten liegt, ist.

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine ausgewählte Würfeldiagonale unter dem Winkel $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$ liegt, ist

$$dW_1 = \tfrac{1}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Da die Zahl der Diagonalrichtungen 8 ist, so erhält man für die Wahrscheinlichkeit, daß eine beliebige Diagonale unter dem Winkel $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$ liegt:

$$dW_1 = 4 \sin\vartheta'\, d\vartheta'. \tag{14}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß der Kristall zur ersten Gruppe gehört, wird

$$W_1 = 4 \int_0^{\arccos \frac{1}{\sqrt{3}}} \sin\vartheta\, d\vartheta = 4\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right), \tag{15}$$

und die Wahrscheinlichkeit, daß er zur zweiten Gruppe gehört:

$$W_2 = 1 - W_1 = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - 3. \tag{16}$$

Die Magnetisierungsintensität, die die Kristalle erster Gruppe ergeben, erhält man bei Benutzung von (14):

$$J_1 = 4 J_{\text{Sätt.}} \int_0^{\arccos \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}} \cos^2\vartheta \cdot \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{2}{3} J_{\text{Sätt.}}.$$

Die Magnetisierungsintensität, die durch die Kristalle zweiter Gruppe verursacht ist:

$$J_2 = \frac{1}{2} W_2 J_{\text{Sätt.}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right) \pm \frac{1}{2} W_2 J_{\text{Sätt.}} \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}}\right).$$

Nach der Inversion hat also der pseudoisotrope Polykristall die Intensität:

$$J_A = \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{2}\left(\frac{4\sqrt{2}}{3} - 3\right)\left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)\right] J_{\text{Satt.}} \pm \frac{1}{2}\left(\frac{4\sqrt{2}}{3} - 3\right)\left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}}\right),$$

d. h.

$$J_A = \underline{(0{,}852 \pm 0{,}032)\, J_{\text{Satt.}}}. \qquad \text{(III)}$$

Stellt man (I), (II) und (III) einander gegenüber, so sieht man, daß es zwischen den Lagen der Anisotropiepunkte für die Polykristalle hexagonalen Systems und die Polykristalle regulären Systems einen merklichen Unterschied gibt. Dies ermöglicht ohne weiteres die Bestimmung des kristallographischen Systems nach dem Verlauf der Magnetisierungskurve des Polykristalls. Die Beziehungen (I), (II) und (III) hängen nicht von der Größe der Anisotropiekonstante ab. Demzufolge sind sie für alle homogenen pseudoisotropen Legierungen mit kleinen inneren Spannungen gültig[1]).

Man erhält also folgende Regel, auf welcher die magnetische Strukturanalyse begründet werden kann. *Das Verhältnis der Magnetisierungsintensität J_A, die dem Punkte der maximalen Krümmung (Anisotropiepunkt) der Magnetisierungskurve entspricht, zur Sättigungsintensität für alle pseudoisotropen polykristallinischen Legierungen des gleichen kristallographischen Systems ist:*

$$\frac{J_A}{J_{\text{Satt.}}} = \text{const.}$$

Jedem kristallographischen System entspricht dabei ein eigener Wert von $\frac{J_A}{J_{\text{Satt.}}}$.

§ 6. *Der Einfluß der Temperatur und der plastischen Deformation auf die Lage des Anisotropiepunktes. 1. Die Temperatur.* Wenn in einem Temperaturintervall die Kristallstruktur sich nicht ändert, so wird der obenerwähnten Regel gemäß die Lage des Anisotropiepunktes, die durch die Verhältnisse (I) bis (III) gegeben ist, mit der Temperatur sich nicht ändern. Nun wird aber die Anisotropiekonstante abnehmen und erfahrungsgemäß noch vor dem Curiepunkt verschwinden, so daß der Kristall energetisch isotrop wird. Dann wird die Magnetisierungskurve keinen Knick zeigen und der Anisotropiepunkt kann nicht bestimmt werden.

2. Plastische Deformation. Die Formeln (I) bis (III) ergeben die Lage des Anisotropiepunktes für *pseudoisotrope* Legierungen. Diese Legierungen

[1]) Einige Legierungen, z. B. Perminvar, können zwei Punkte der maximalen Krümmung haben (siehe z. B. H. Kühlewein, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **10**, 2. Heft). Diese interessante Tatsache erfordert weitere Untersuchungen.

erhält man unmittelbar nach dem Übergang in den festen Zustand. Die Richtungen der Kristallachsen der einzelnen Elementarkristalle sind in einem solchen Material im allgemeinen gleichwahrscheinlich verteilt.

Nach plastischer Deformation wird diese Gleichwahrscheinlichkeit gestört, und demzufolge wird die Lage des Anisotropiepunktes verändert. Wenn in irgendeiner Richtung die Achse der leichteren Magnetisierung häufiger vorkommt, als bei gleichwahrscheinlicher Verteilung, so wird der Anisotropiepunkt näher an der Sättigung liegen, als es durch (I) bis (III) angegeben ist. In irgendeiner anderen Richtung wird man dann aber die Achse der schweren Magnetisierung öfters bemerken. Für diese Richtungen wird die Magnetisierungskurve den Punkt maximaler Krümmung haben, der nach unten verschoben ist, wie es durch die Beziehungen (I) bis (III) angegeben ist. Das Material wird also magnetisch anisotrop.

Die obere Grenze für die Lage des Anisotropiepunktes ist dieselbe für alle Legierungen, nämlich:

$$\frac{J_A}{J_{\text{Satt.}}} = 1. \tag{17}$$

Dies wird in dem Falle zutreffen, daß bei sämtlichen Elementarkristallen eine der Achsen leichterer Magnetisierung mit der Feldrichtung zusammenfällt.

Wenn es aber nicht die Achse der leichteren Magnetisierung, sondern der schwereren Magnetisierung ist, so erhält man die untere Grenze für die Lage des Anisotropiepunktes. Diese untere Grenze ist bei Polykristallen der hexagonalen Struktur:

$$\frac{J_A}{J_{\text{Satt.}}} = 0, \tag{18}$$

bei den polykristallinischen Legierungen, deren Elementarkristalle sechs oder acht Richtungen leichterer Magnetisierung haben:

$$\frac{J_A}{J_{\text{Satt.}}} = \frac{1}{\sqrt{3}}. \tag{19}$$

Durch elastische Deformation wird auch die Lage des Anisotropiepunktes verändert.

§ 7. *Die Messungsergebnisse.* Die in der Literatur angegebenen Magnetisierungskurven benutzen wir nun zur Bestimmung der Lage des Anisotropiepunktes und der Struktur verschiedener Materialien.

Kobalt. Bei Benutzung der Messungsergebnisse von P. Weiss[1]) ergibt sich

$$J_A = 720; J_{\text{Sätt.}} = 1400,$$

d. h.

$$\frac{J_A}{J_{\text{Sätt.}}} = 0{,}51.$$

Der Vergleich mit (I) bis (III) zeigt, daß Kobalt bei Zimmertemperatur ein hexagonales Gitter hat, wie es auch die Röntgenanalyse zeigt.

Eisen (elektrolytisches). Aus Messungsergebnissen von E. Dussler[2]) findet man

$$J_A = 1360; J_{\text{Sätt.}} = 1700,$$

d. h.

$$\frac{J_A}{J_{\text{Sätt.}}} = 0{,}80.$$

Nickel. Die Messungsergebnisse von E. Ostrowsky (Staatsinstitut für Elektrotechnik, Moskau) liefern:

$$J_A = 420; J_{\text{Sätt.}} = 500,$$

d. h.

$$\frac{J_A}{J_{\text{Sätt.}}} = 0{,}84.$$

Der Vergleich mit (I) bis (III) zeigt, daß Nickel ebenso wie Eisen ein reguläres Gitter hat, wie es auch die Röntgenanalyse ergibt.

Als Beispiel einer Legierung, die unseres Wissens röntgenometrisch nicht untersucht wurde, nehmen wir die Legierung folgender Zusammensetzung: 30% Fe, 25% Co, 45% Ni (Perminvar). Aus Messungsergebnissen von G. W. Elmen[3]) erhält man:

$$J_A = \frac{1}{4\pi} 13000; J_{\text{Sätt.}} = \frac{1}{4\pi} 15000,$$

d. h.

$$\frac{J_A}{J_{\text{Sätt.}}} = 0{,}87.$$

Diese Legierung hat also ein reguläres Gitter.

---

[1]) P. Weiss, International critical tables, Vol. VI, New York 1929.
[2]) E. Dussler, ZS. f. Phys. **44**, 286, 1927.
[3]) G. W. Elmen, Bell Tel. Lab. Oktober 1928.

Das Wesen der Ultrastrahlung.

Von **Jenö Barnóthy** und **Magdalene Forró** in Budapest.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1931.)

Zwecks Bestimmung der Natur der Ultrastrahlung wird ihre Intensitätsverteilung in den Richtungen senkrecht zum magnetischen Meridian von 50° (Westen) bis 140° (Osten) bestimmt. Es wird ein Maximum der Intensität bei 90° und bei 120° gefunden.

Ziel der Arbeit. Das Ziel unserer Arbeit war, den Einfluß des erdmagnetischen Feldes auf die Ultrastrahlung zu untersuchen. Aus der Tatsache, daß eine solche Wirkung vorhanden ist oder nicht, kann man auf die korpuskulare oder Wellennatur der Strahlung schließen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß bei einer Einwirkung die Intensitätsverteilung der Strahlung eine Abhängigkeit von der Einfallsrichtung zeigen wird. Dementsprechend haben wir die Intensitätsverteilung in den Richtungen senkrecht zu der magnetischen Meridianebene bestimmt.

Versuchsanordnung. Zwei Geigersche Zählröhren wurden mit ihrer Achse der magnetischen Meridianebene parallel gestellt. Das eine Zähl-

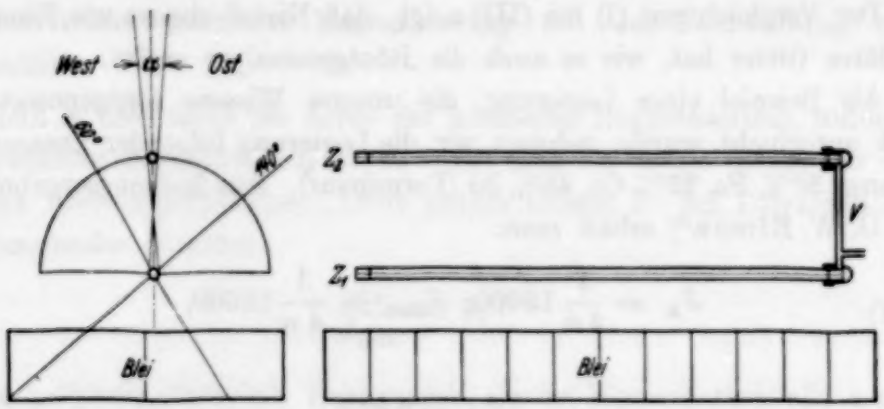


Fig. 1.

rohr (Z_2) konnte in der West-Ost-Richtung in einem Halbkreis in Stufen von 10 zu 10° um das andere Rohr (Z_1) als Achse herumgeschwenkt (Fig. 1) und die Zahl der Koinzidenzen in den verschiedenen Richtungen bestimmt werden.

Die Intensität der Ultrastrahlung sowie die Empfindlichkeit der Zähler können mit der Zeit kleine Veränderungen erleiden. Um ein wahres Bild von der Intensitätsverteilung in den verschiedenen Richtungen zu erhalten, ist es daher vorteilhaft, die Aufnahmedauer einer Versuchsreihe möglichst

kurz zu wählen. Andererseits muß man aber, um aus der Statistik der Koinzidenzen die Intensitätsverteilung bestimmen zu können, während einer Versuchsreihe recht viele Koinzidenzen registrieren. Die Zahl der wirklichen Koinzidenzen (K) in der Minute berechnet sich nach folgender Formel:

$$K = \left(\frac{180}{\pi}\right)^2 \frac{d^2}{r}\, l \operatorname{arctg} \frac{l}{r}\,(c_u + c_e) = \frac{1}{B}\,(c_u + c_e);$$

setzen wir $\frac{2d}{r} = \alpha$, so ist:

$$K = \frac{1}{2}\left(\frac{180}{\pi}\right)^2 \alpha\, d\, l \operatorname{arctg} \frac{\alpha l}{2d}\,(c_u + c_e) = \frac{1}{B}\,(c_u + c_e). \qquad (1)$$

r Abstand der Zählerachsen,

α Raumwinkel in der Achsenrichtung (siehe Fig. 1),

d innerer Durchmesser der Zähler,

l Länge (wirksame) der Zähler,

c_u bzw. c_e Zahl derjenigen Koinzidenzen verursachenden Ultra- bzw. Erdstrahlquanten, die in der Minute durch eine Fläche von 1 cm² (senkrecht zur senkrechten Verbindungslinie der Rohrachsen) in den Richtungen begrenzt durch eine zur Fläche senkrecht stehende Pyramide von $1^0 \times 1^0$ Öffnungswinkel durchgehen[1]).

B entspricht dem Reduktionsfaktor der Apparatur.

Wie aus Gleichung (1) ersichtlich, steigt die Zahl der Koinzidenzen (K) mit wachsendem α und l. Aus allen einfallenden Ultrastrahlen können nur diejenigen Koinzidenzen verursachen, deren Richtung in den Winkel α hineinfällt. Da die Richtungsselektivität mit dem Winkel α proportional ist, kann α nicht beliebig groß gewählt werden und ist bei unserer Apparatur 10^{0}[2]). Die Vergrößerung der Zahl der Koinzidenzen ist also praktisch nur durch die Vergrößerung der Rohrlängen (l) erreichbar.

Die Zähler waren aus Messing, hatten eine wirksame Länge (l) von 100 cm, inneren Durchmesser (d) von 2,2 cm und eine Wandstärke von 0,5 mm;

[1]) Allerdings ist dabei vorausgesetzt worden, daß 1. in jeder Stellung für sich die Intensität der Strahlung über dem Bereich der Richtungen, innerhalb deren noch Koinzidenzen möglich sind, überall konstant ist oder sich mit dem Winkel gleichmäßig linear verändert; 2. daß die Empfindlichkeit der Zähler überall und für jede Richtung die gleiche ist.

[2]) Wie eine elementare Überlegung zeigt, entstammen durchschnittlich in jeder Stellung mehr als $^2/_3$ der erhaltenen Koinzidenzen aus den Richtungen der mittleren 4^0, es besteht also eine Wahrscheinlichkeit größer als 2 : 1, daß die Richtung, in der die wahre Intensität mit dem Wert der gemessenen übereinstimmt, weniger als $\pm 2^0$ von der Achsenebene abweicht.

der Achsenabstand (r) betrug 25,2 cm. Der Zählfaden aus blankem Stahldraht von 0,1 mm Durchmesser war stark gespannt in dem Rohr befestigt. Der Reduktionsfaktor der Apparatur (B) berechnet sich zu:

$$\frac{1}{B} = 88\,550.$$

Wir haben verschiedene Verfahren zur Oxydierung bzw. Lackierung des Drahtes versucht, konnten aber bei dieser Länge keinen vollständig gleichmäßig ansprechenden Überzug erhalten. Die Zähler waren mit gut getrockneter Luft von 55 mm Hg gefüllt. Ein Verbindungsrohr (v) sorgte für den Ausgleich der etwaigen Luftdruckdifferenzen. Die Spannung zwischen Zählfaden und Rohr — aus Pertrix-Anodenbatterien entnommen — betrug ungefähr 1100 Volt. Für die Güte der Vakuumdichtung und Konstanz der Batteriespannung zeugt der Umstand, daß die untere Grenze des Zählbereiches selbst nach Monaten sich nur um 1,5 Volt änderte. Der Zählbereich betrug bei beiden Zählern 13 Volt, der Unterschied in der Ansprechspannung (untere Grenze) der Zähler war geringer als 0,5 Volt und änderte sich mit der Zeit nicht. Als Betriebsspannung wurde 7,5 Volt über der unteren Grenze gewählt.

Die Messungen wurden im Erdgeschoß des Instituts für Experimentalphysik durchgeführt, die Ultrastrahlung hatte ein Deckengewölbe aus Ziegelsteinen von ungefähr 2 m Wasseräquivalent zu durchsetzen. Die Versuchsräume des Instituts für Radiumforschung befanden sich 90 m entfernt südlich in der Achsenrichtung der Zähler, verursachten infolgedessen keine Störungen. Bei Aufnahme der Serie I waren in unserem Gebäude 25 mg Radiumbromid vorhanden; es wurde aber gleichfalls genau in der Achsenrichtung 20 m entfernt und durch 27 cm Blei und 5,5 m Mauerwerk abgeschirmt aufgestellt. Bei der zweiten, dritten und vierten Meßreihe wurde der Apparat, um die Koinzidenzen der Erdstrahlung auszuschließen, auf einer Bleiplatte von 120 cm Länge, 60 cm Breite und 15 cm Dicke aufgestellt (siehe Fig. 1).

Da es uns interessierte, das Verhältnis der Koinzidenzen zur Zahl aller Einschläge verfolgen zu können, kamen für uns nur solche Methoden in Betracht, bei welchen die gleichzeitige Registrierung beider möglich ist. Bei der Wahl der Methode der Koinzidenzzählung müssen wir zu allererst die erforderliche Größe des Auflösungsvermögens (ϑ) bestimmen, d. h. die kleinste Zeitdifferenz, bei welcher wir zwischen wirklicher Koinzidenz und zwei unabhängigen mit ϑ Zeitdifferenz erfolgenden Einschlägen in den beiden Zählern noch gut unterscheiden können. Es wird festgelegt durch das gewählte Verhältnis der Zahl der mitgezählten zu-

fälligen Koinzidenzen zu der Zahl der wirklichen Koinzidenzen. Die Zuverläßlichkeit der Messung verlangt, daß dieser Bruch klein sei. Wir wählten ihn in Anbetracht der anderen Fehlerquellen auf ein Drittel. Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen (K_z) in der Minute ergeben sich wie bekannt zu:

$$K_z = \frac{2 n_1 n_2 \vartheta}{60},$$

wo n_1 bzw. n_2 die Zahlen sämtlicher Einschläge in der Minute (auch die von der Umgebungsstrahlung herrührende) in Z_1 bzw. in Z_2 ist.

ϑ ist das Auflösungsvermögen in Sekunden. Das Verhältnis von K_z zu K (der zufälligen zu den wirklichen Koinzidenzen) ist

$$\frac{K_z}{K} = \frac{2 n_1 n_2 \vartheta}{60 K} = \frac{1}{3} \qquad (2)$$

und somit:

$$\vartheta = \frac{10 K}{n_1 n_2} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}\,\text{sec}.$$

Bei der Berechnung von ϑ wurden folgende Werte einer Versuchsreihe benutzt:

$$K = 15,\ n_1 = n_2 = 368.$$

Erste Methode. Die Schaltung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die zur Verstärkung dienenden Elektronenröhren LX 414 sind Lautsprecherröhren der

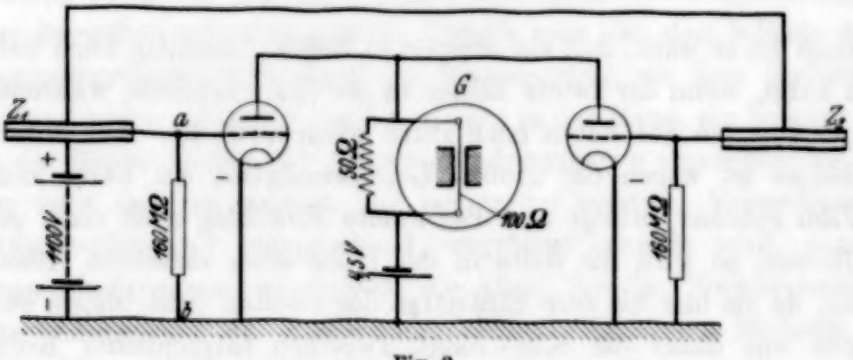


Fig. 2.

Elektronenröhrenfabrik Vatea A.-G. (Durchgriff 16%, Steilheit 3,6 mA/V, innerer Widerstand 1750 Ω). In jedem Verstärker wurden je zwei LX-Röhren parallel geschaltet. Das Galvanometer (G) war ein Saitengalvanometer (Elektrokardiograph System Cambridge), dessen Fadenausschläge auf ein laufendes Filmband aufgenommen wurden. Die Geschwindigkeit des Films betrug 14 cm/sec. Fig. 3 gibt den zeitlichen Spannungsverlauf an dem Zählrohrfaden wieder. Bei Auftreffen von Ultrastrahlen wird infolge

Sinkens der Zählfadenspannung und also auch der Gitterspannung der Anodenstrom unterbrochen. Der untere Knick der Kennlinie — der schon bei K erreicht wird — sorgt dafür, daß auch bei verschieden großen Spannungsschwankungen am Zählfaden die Änderung der Stromstärke im Galvanometer und damit auch der Ausschlag gleich groß bleiben. Im Ruhezustand fließt der Anodenstrom beider Verstärker durch das Galvanometer. Bei Auftreffen von Ultrastrahlen wird der Anodenstrom des betreffenden Verstärkers unterbrochen; der Galvanometerstrom sinkt auf die Hälfte (wegen des zum inneren Widerstand der Elektronenröhren kleinen äußeren Widerstandes besteht Proportionalität des Stromes). Erfolgt hingegen eine Koinzidenz, so wird der Galvanometerstrom vollständig unterbrochen, dementsprechend ist der Saitenausschlag in dem Falle, wenn nur ein Zähler anspricht, halb so groß wie bei einer Koinzidenz.

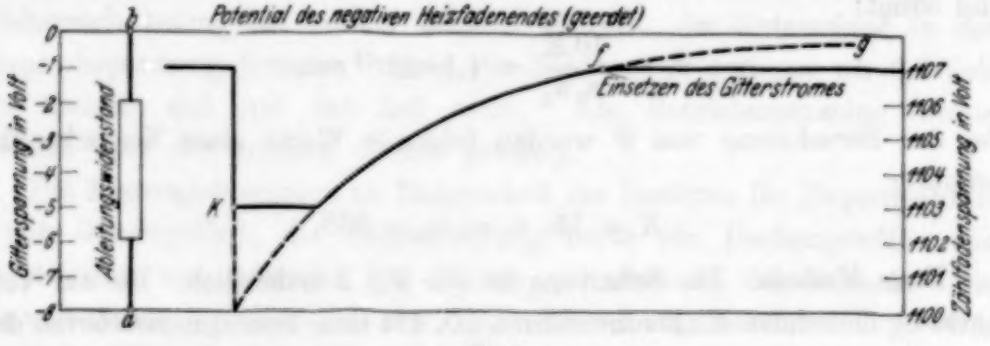


Fig. 3.

Allerdings ist es wahr, daß ein doppelt so hoher Ausschlag auch dann entstehen kann, wenn der zweite Zähler in der Zeit anspricht, währenddessen der Anodenstrom des ersten noch stark geschwächt ist. Der Anstieg des Ausschlages ist wegen der großen Geschwindigkeit der Saite kaum auf dem Film sichtbar, erfolgt aber der zweite Einschlag nach einer gewissen Zeit tifferenz, so wird die Saite in der Höhe eines einzelnen Ausschlages sichtbar, da sie hier bis zum Eintreffen des zweiten Ausschlages ausharrt; dies gibt uns daher die Möglichkeit, zwischen tatsächlicher Koinzidenz und zwei Einschlägen mit Zeitverspätung gut zu unterscheiden. Da wir die wirklichen Koinzidenzen von den mit Zeitverspätung erfolgenden auf dem Film bis zu Differenzen von 0,01 cm gut beobachten konnten, ergibt sich für das Auflösungsvermögen $\vartheta = 0{,}01/14 = 7 \cdot 10^{-4}$ sec, welcher Wert dem vorher berechneten nötigen Auflösungsvermögen gut entspricht.

Der Vorteil dieser wie auch der zweiten Methode besteht darin, daß mit einem Galvanometer und auf demselben Film sowohl die einzelnen

Ausschläge wie auch die Koinzidenzen gleichzeitig registriert und die Zeitdifferenzen der Koinzidenzen verfolgt werden können; darum verzichteten wir auch auf die Verwendung eines Kondensators zur Erhöhung der Selektivität [wie es in der Botheschen[1]) Anordnung geschieht]. Es ist somit möglich, mit diesen Methoden den Koinzidenzenbruch (Verhältnis der Koinzidenzen zur gesamten Ausschlagszahl) jeweils auch bei Änderung der Strahlungsintensität zu ermitteln. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, haben wir den Zählfaden direkt mit dem Gitter der Elektronenröhre verbunden, was folgende Vorteile mit sich bringt: Der ganze Spannungsabfall wird, da keine Verluste in den Kopplungselementen auftreten, an dem Gitter der Röhre wirksam und ist so ohne Verstärkung zur Steuerung der Kraftröhre ausreichend. Die Wiederaufladung des Zählfadens nach einem Einschlag, d. h. die Zählbereitschaft des Zählers, wird in desto kürzerer Zeit erreicht, je kleiner der Ableitungswiderstand ist, der aber wiederum bekanntlich nicht beliebig klein gewählt werden darf. Wegen des logarithmischen Verlaufs der Wiederaufladungskurve trägt zur Arbeitsträgheit des Zählers hauptsächlich der flache Teil ($f - g$) der Kurve in Fig. 3 bei. In unserer Anordnung (Zählfaden direkt an das Gitter angeschlossen) ist das Potential des Zählfadens im Ruhezustand gleich dem Gitterpotential, die Aufladung kann also nur bis zum Einsetzen (richtiger bis zum genügenden Anstieg) des Gitterstromes (Punkt f) erfolgen, da der auftretende Gitterstrom den noch verbleibenden Rest der Potentialdifferenz zwischen den Enden (a und b) des Ableitungswiderstandes durch Spannungsabfall entlang denselben sofort ausgleicht. Erteilt man also dem b-Ende des Ableitungswiderstandes eine positivere Vorspannung, als dem Einsetzpunkt des Gitterstromes entspricht, so hat man es in der Hand, ein beliebig langes Stück des flachen Teiles der Wiederaufladungskurve abzuschneiden. Eine Grenze wird dadurch gesetzt, daß bei großer positiver Vorspannung der Ableitungswiderstand entsprechend vergrößert werden muß, damit die Anfangsaufladungsgeschwindigkeit, die allein für die Wirkungsweise des Zählers bestimmend ist, unverändert bleibe. Mit dieser Methode wurde die erste Versuchsreihe ausgeführt.

Nachdem der Apparat auf die 15 cm starke Bleiplatte gestellt wurde, sank die Zahl der registrierten Koinzidenzen von 15 auf durchschnittlich 1 in der Minute, die Zahl der Ausschläge auf 370 im oberen bzw. 320 in dem unteren Zähler. Gemäß Gleichung (2) ist also ein Auflösungsvermögen von $\vartheta = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ sec erforderlich, die weiteren Messungen wurden daher

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1930.

mit einer zweiten, diesen Anforderungen entsprechenden Methode ausgeführt. (Es frug sich nur darum, ob die Zähler nicht mit Verzögerungen größer als $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ sec ansprechen.)

Zweite Methode. In der Schaltung von Fig. 4 wirken die beiden Verstärker gegeneinander. Bei entsprechender Einstellung der Widerstände R_1 und R_2 fließt im Ruhezustand durch das Galvanometer kein Strom. Der Spannungsverlauf auf dem Gitter ist identisch mit dem der ersten Methode. Beim Ansprechen des Zählers Z_1 wird der Anodenstrom des betreffenden Verstärkers unterbrochen, und der den Widerständen (R_1, R_2) entsprechende Teil des Anodenstromes vom anderen Verstärker fließt durch das Galvanometer. Im umgekehrten Falle, wenn also der Zähler Z_2 anspricht, ist auch

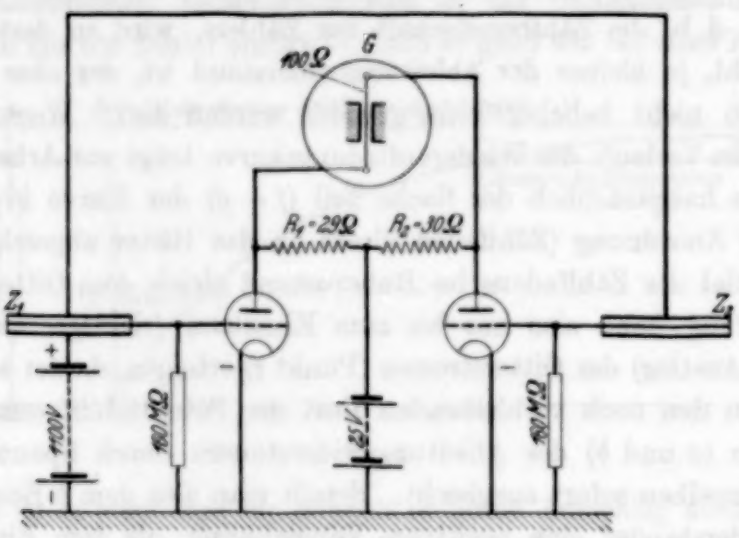


Fig. 4.

der Galvanometerstrom und somit der Ausschlagssinn umgekehrt. Bei einer Koinzidenz müßte theoretisch — da beide Anodenströme unterbrochen werden — die Galvanometersaite in Ruhe bleiben. Die durch die einzelnen Einschläge hervorgerufenen Spannungsabfälle weisen aber geringe (ungefähr einige Zehntel Volt) Schwankungen auf, die jedoch schon genügen, um bei übrigens vollkommener Gleichheit der beiden Zähler einen kleinen Unterschied in den Aufladungszeiten zu verursachen; die Galvanometersaite erleidet dadurch auch bei einer Koinzidenz eine kleine Ablenkung aus der Ruhelage. Fig. 5 zeigt den zeitlichen Verlauf einer Koinzidenz. Der Galvanometerstrom setzt erst dann ein, wenn die Gitterspannung den Knick der Kennlinie wieder erreicht hat, die Anodenströme wieder zu fließen beginnen (Punkt *A*) und der Unterschied der Aufladungszeiten in Wirkung tritt. Der Strom steigt an, erreicht eine verhältnismäßig ge-

ringe Höhe, um alsbald nach beendeter Aufladung zu verschwinden. Die dabei von der Galvanometersaite aufgezeichnete Kurve hat einen grundverschiedenen Charakter gegenüber derjenigen, welche bei einem einfachen Ausschlag von der Saite beschrieben wird. Auf der Aufnahme von Fig. 6 ist ein einfacher Einschlag mit *a*, eine Koinzidenz mit *b* bezeichnet. Besteht aber eine gewisse Zeitdifferenz (ϑ) zwischen dem Ansprechen der beiden Zähler (siehe Fig. 7), so fließt gleich anfangs ein Stromstoß durch das Galvanometer und die Saite gerät in ballistische Schwingungen. Fig. 7 zeigt den Verlauf bei zwei Einschlägen mit $\vartheta = 3 \cdot 10^{-5}$ sec Zeitverspätung. Zieht man nun in

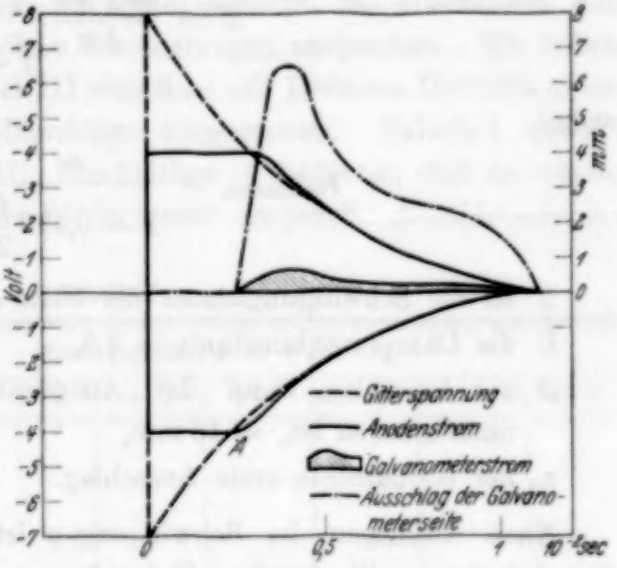


Fig. 5.

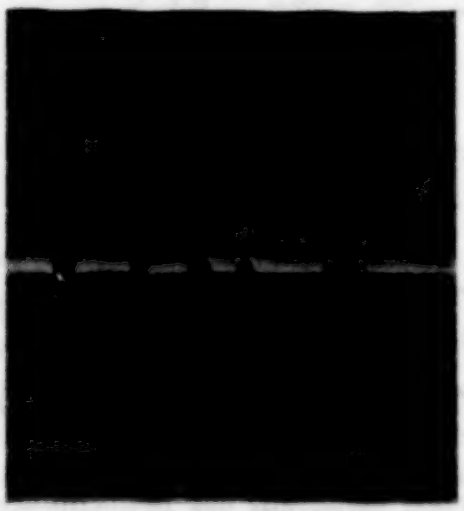


Fig. 6.

Betracht, daß der Spannungsabfall am Zählerfaden höchstwahrscheinlich eine kürzere Zeit als 10^{-5} sec erfordert und die Stromintensität durch den Knick der Kennlinie gegeben ist, so können wir die Elektrizitätsmenge jeweils der Zeitdifferenz proportional annehmen und die Stromform des

Stromstoßes als rechteckig betrachten. Die Zeitdifferenz (ϑ) berechnet sich dann nach der Formel:

$$\vartheta = \frac{s_\vartheta T \sqrt{k}}{A \pi} \frac{1}{1 - 0{,}412 \frac{\vartheta^2}{T^2}},$$

wobei

$$s_{\text{ballistisch}} = \frac{s_\vartheta}{1 - 0{,}412 \frac{\vartheta^2}{T^2}}.$$

T ist die Schwingungsdauer der Saite $= 1{,}22 \cdot 10^{-3}$ sec,

k die Dämpfungskonstante $= 1{,}5$,

A der Ausschlag, wenn der Anodenstrom des einen Verstärkers unterbrochen ist, $= 16$ mm,

s_ϑ der beobachtete erste Ausschlag.

Nach Abklingen der Schwingungen ist der weitere Verlauf analog dem bei einer vollkommenen Koinzidenz.

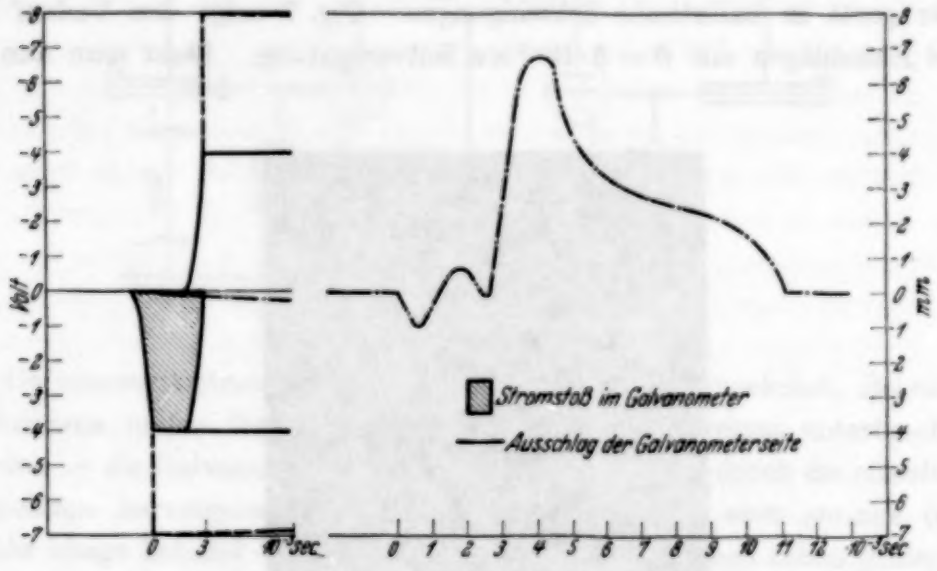


Fig. 7.

Durch entsprechende Verengung des Beleuchtungsspaltes konnten wir die Umkehrpunkte auf dem Film gut beobachten und den ersten Ausschlag mit 0,5 mm Genauigkeit, entsprechend einer Zeitdifferenz von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec bestimmen. Man muß jedenfalls in Betracht ziehen, daß bei kleinen Ausschlägen die eventuellen Ungleichheiten der Kurvenform des Spannungsabfalles in den Zählern einen Fehler verursachen können; das Auflösungsvermögen wird dadurch etwas verringert. Doch glauben wir das

Auflösungsvermögen dieser Methode auf mindestens $8 \cdot 10^{-5}$ sec schätzen zu können.

In erster Linie mußten wir, wie schon bemerkt, uns überzeugen, daß die beiden Zähler tatsächlich ohne Verzögerungen ansprechen. Wir haben daher bei den Meßreihen II und III sämtliche mit kleineren Zeitdifferenzen als $7 \cdot 10^{-4}$ sec erfolgenden Einschläge ausgemessen. Tabelle 1 enthält die Resultate der Meßreihe III. Das Zeichen + bedeutet, daß der obere, das Zeichen —, daß der untere Zähler zuerst ansprach. Aufnahmedauer: 17,32 Minuten.

Tabelle 1.

	Zeitdifferenzen in 10^{-4} sec							
	0—0,3	0,3—1	1—2	2—3	3—4	4—5	5—6	6—7
Zeitdifferenzen (gefunden) +	0							
	0							
	0							
	0							
	0							
	0						5,45	6,25
	0	0,5					5,85	6,25
	0	0,4		2,05	3,65	4,3	5,1	6,25
Zeitdifferenzen (gefunden) —	0	0,5						
	0	0,8	1,5	2,05	3,0	4,7	5,85	6,25
	0		1,5	2,35	3,0	4,7	5,85	6,25
	0		1,5	2,7	3,3	4,3	5,85	
	0		1,2	2,7			5,1	
	0			2,7				
	0							
	0							
	0,2							
	0,2							
Summe . .	18	34						
K_z	1,6	36,6						

Gesamtzahl der ausgemessenen Koinzidenzen 52. Wie ersichtlich, stimmt die Zahl der von $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-4}$ gezählten Koinzidenzen mit der für dieses Intervall berechneten Zahl der zufälligen Koinzidenzen (K_z) gut überein. Wir können daher mit Recht annehmen, daß die Verzögerung beim Ansprechen der Zähler weniger als $1 \cdot 10^{-5}$ sec beträgt.

Meßresultate. Serie 1, aufgenommen mit Methode 1 ohne Abschirmung:

	Aufgenommen			Filmgeschwindigkeit cm/sec	Auflösungsvermögen sec	Einschläge (durchschnittlich) pro Min.	Koinzidenzen (durchschnittlich) pro Min.
	am	von	bis				
Serie I	20. Mai	14^{00}	16^{00}	14,4	$7 \cdot 10^{-4}$	368	16,0

Die oberen Daten bei 70° und 110° entstammen einem Vorversuch vom 16. Mai, 13^{30}.

Tabelle 2.

	West					Ost				Summe
	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	$\frac{180°}{2}$
Registrierdauer, Min. .	— 1	— 1	1 1	— 1	— 1	— 1,25	1 1	— 1	— 1	2 9,25
Einschläge ($N_1 + N_2$)	— 730	— 724	678 732	— 757	— 737	— 912	733 763	— 735	— 707	1411 6797
Koinzidenzen (gezählt)	— 17	— 15	20 21	— 24	— 24	— 20	19 21	— 24	— 10	39 176
Zufällige Koinzidenzen	— 3,1	— 3,1	2,7 3,1	— 3,1	— 3,1	— 3,9	3,1 3,1	— 3,1	— 3,1	5,8 28,7
Koinzidenzen (berechnet)	— 13,9	— 11,9	17,3 17,9	— 20,9	— 20,9	— 16,1	15,9 17,9	— 20,9	— 6,9	33,2 147,3
Koinzidenzen pro Min.	— 13,9	— 11,9	17,3 17,9	— 20,9	— 20,9	— 12,9	15,9 17,9	— 20,9	— 6,9	
Koinzidenzbruch, ‰ .	— 38,1	— 32,9	51,0 48,9	— 55,2	— 56,7	— 35,3	43,4 46,8	— 57,7	— 19,5	
Koinzidenzen pro Min. (korrigiert) [1])	— 14,0	— 12,1	18,8 18,0	— 20,3	— 20,9	— 13,0	16,0 17,2	— 21,3	— 7,2	
Wahrscheinliche Fehlergrenze ±	4,2	4,0	3,3	4,8	4,9	3,6	3,2	5,0	3,3	

Die Verteilungskurve siehe Fig. 8.

Serie II, III und *IV* wurden nach Methode 2, Apparat auf die 15 cm dicke Bleiplatte gestellt, aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

		Aufgenommen			Filmgeschwindigkeit cm/sec	Auflösungsvermögen sec	Einschläge (durchschn.) unten	Einschläge (durchschn.) oben	Koinzidenzen (durchschnittlich) pro Min.
		am	von	bis			pro Min.		
Serie	II	6. Juni	15^{30}	17^{00}	14,4	$3 \cdot 10^{-5}$	321	370	0,80
	III	15. „	14^{00}	16^{00}	14,4	3	282	335	0,95
	IV	24. „	16^{00}	18^{00}	4,5	3	354		1,11

[1]) Empfindlichkeit der Zähler und Intensität der Gesamtstrahlung bei 90° gleich Eins gesetzt.

Tabelle 3.

		West				Ost					Summe
		60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	$\frac{180°}{2}$
Registrierdauer, Min.	II	1	1	1,46	1	1	1	1,23	1,13	1	9,82
	III	2	2	2	1,32	2	2	2	2	2	17,32
	IV	6	6	5,66	6,04	6	5,42	6	6	5,38	52,50
Summe		9	9	9,12	8,36	9	8,42	9,23	9,13	8,38	79,64
Einschläge ($N_1 + N_2$)	II	694	688	1012	712	661	707	853	780	710	6 817
	III	1330	1294	1110	871	1183	1206	1204	1299	1257	10 744
	IV	4225	4411	4176	4304	4355	3655	4200	4244	3643	37 213
Summe		6249	6393	6298	5887	6199	5568	6257	6323	5610	54 774
Koinzidenzen (gezählt)	II	—	1	3	1	—	—	2	—	2	9
	III	3	2	2	2	—	2	4	1	2	18
	IV	4	6	7	11	9	4	12	9	3	65
Summe		7	9	12	14	9	6	18	10	7	92
Zufällige Koinzidenzen	II	0,12	0,12	0,17	0,12	0,12	0,12	0,15	0,13	0,12	1,17
	III	0,19	0,19	0,19	0,12	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	1,64
	IV	0,75	0,75	0,71	0,75	0,75	0,68	0,75	0,75	0,67	6,56
Summe		1,06	1,06	1,07	0,99	1,06	0,99	1,09	1,07	0,98	9,37
Koinzidenzen (berechnet)		5,94	7,94	10,93	13,01	7,94	5,01	16,91	8,93	6,02	82,63
Koinzidenzen pro Min.		0,66	0,88	1,20	1,56	0,88	0,60	1,83	0,98	0,72	
Koinzidenzbruch ‰		1,90	2,48	3,42	4,42	2,56	1,80	5,40	2,82	2,14	
Koinzidenzen pro Min. (korrigiert)		0,67	0,87	1,20	1,56	0,90	0,63	1,90	0,99	0,75	
Wahrscheinliche Fehlergrenze ±		0,30	0,33	0,38	0,45	0,34	0,31	0,48	0,35	0,33	

Fig. 9 gibt die Verteilungskurve wieder.

Diskussion. Wie die Kurven der Fig. 8 und 9 zeigen (ohne und mit Erdschutz), haben wir in der Intensitätsverteilung zwischen 50 und 140° zwei Maxima gefunden. Ohne Bleischutz zwischen 80 und 90° und bei 120°; mit Bleischutz bei 90 und bei 120°. Zieht man die Richtung des erdmagnetischen Feldes in Betracht, so kann man das westliche Maximum — besonders mit Bleischutz — den Ultra-γ-Strahlen und das östliche Maximum den Elektronen zuordnen. Ohne Bleischutz rührt ungefähr 95,5% der Strahlung von der Erdradioaktivität und nur 4,5% von der

Ultrastrahlung her. Mit Erdschutz in 30% von der Erdstrahlung und 70% von der Ultrastrahlung[1]).

Wir halten es für verfrüht, numerische Schlüsse aus den Ergebnissen zu ziehen, und gedenken die Messungen nach folgenden Gesichtspunkten

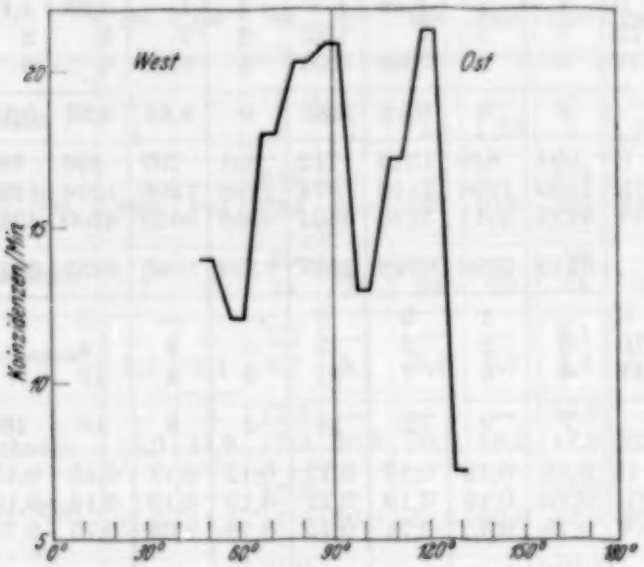


Fig. 8.

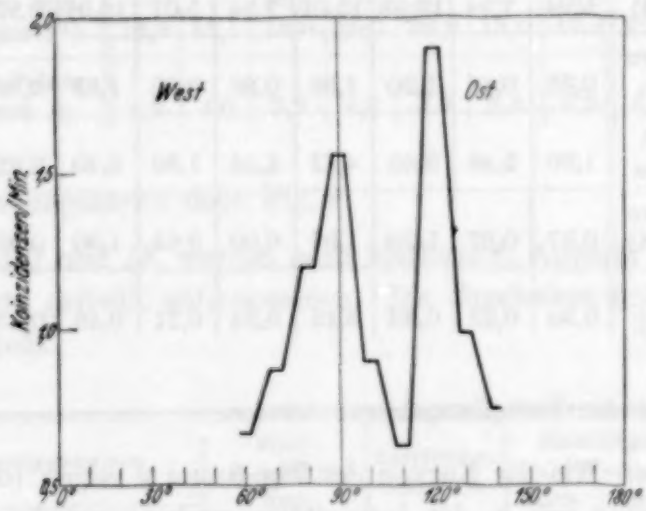


Fig. 9.

fortzusetzen und zu erweitern. Erstens durch Häufung der Messungen eine sicherere Basis für die Statistik der Verteilung zu schaffen. Zweitens

[1]) Es sei bemerkt, daß durch die Bleiplatte ungefähr 98% der Koinzidenzen verursachenden Erdstrahlung abgeschirmt wurde und nur 2% an den Enden hereindringen konnten. Seitdem haben wir auch diesen Fehler behoben.

mit Messungen in parallelen Richtungen zur magnetischen Meridianebene zu ergänzen. Es könnte nämlich die Möglichkeit bestehen, daß die Maxima durch irgendeine räumlich begrenzte Strahlungsquelle vorgetäuscht werden. Drittens die Messungen auf den ganzen Halbkreis von 0 bis 180° auszudehnen, wobei die Richtungen in Stufen von 5 zu 5° verändert werden. Bei den beschriebenen Methoden konnten wir wegen der großen Filmverschwendung nur mit sehr kurzen Expositionszeiten arbeiten. Da wir nun aber die Sicherheit haben, daß die Verzögerungen in dem Ansprechen der Zähler vernachlässigbar sind, haben wir für die weiteren Messungen eine Methode ausgearbeitet, welche mit dem gleichen Auflösungsvermögen durch automatische Registrierung der Koinzidenzen viel längere Expositionszeiten erlaubt. Über die Ergebnisse werden wir in Kürze berichten.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. Tangl für die rege Anteilnahme an den Messungen und für seine fördernden Bemerkungen unseren aufrichtigsten Dank auszusprechen. Für die freundliche Überlassung des Elektrokardiographen danken wir dem Leiter des Physiologischen Instituts der Universität, Herrn Prof. Dr. G. Farkas, herzlichst. Die Versuche wurden aus den Mitteln der Széchenyi-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften ausgeführt, wofür wir bestens danken.

Budapest, Inst. f. Experimentalphys. d. Universität, den 30. Juni 1931.

Über die Bandenabsorption des Quecksilberdampfes im äußersten Ultraviolett.

Von **N. Kremenewsky** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1931.)

Mit einer Wasserstofflampe als Lichtquelle und einem Vakuumgitterspektrographen wurde die Absorption des Quecksilberdampfes im äußersten Ultraviolett untersucht. Kontinuierliche Banden bei 1850, 1807, 1694 und 1403 Å wurden beobachtet. Im Gebiete der Steubingschen Fluoreszenzbanden wurde eine Reihe diffuser Absorptionsbanden aufgefunden. Die beobachteten diffusen Banden konvergieren gegen $\lambda < 1900$ Å und können dem $2\,^1P$-Term des Quecksilberatoms zugeordnet werden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Absorptionsbandenspektrums des Quecksilbers im äußersten Ultraviolett. In diesem Gebiet ist das Hg-Bandenspektrum recht wenig erforscht. Es

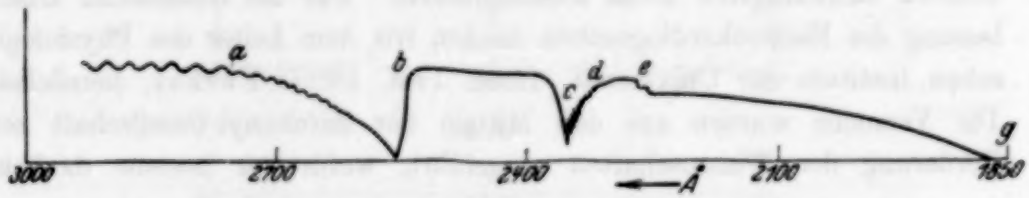


Fig. 1.

steht somit im Gegensatz zu dem Hg-Bandenspektrum im Gebiet 3000 bis 2000 Å, welches in der letzten Zeit mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.

Die ultravioletten Absorptionsbanden des Quecksilbermoleküls sind in Fig. 1 schematisch dargestellt. Als Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die Intensitäten gewählt. Mit dem Buchstaben *b* ist in Fig. 1 die Absorptionsbande bei 2540 Å bezeichnet. Sie lenkte mehrmals die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich.

Besonders eingehend wurde die Bande 2540 Å von Franck und Grotrian[1]), Niewodniczanski[2]) und Mrozowski[3]) untersucht. Koernicke[4]) hat die von Franck und Grotrian beobachtete Erscheinung — die Vernichtung der Bande 2540 Å bei Überhitzung des Dampfes —

---

[1]) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.
[2]) H. Niewodniczanski, ZS. f. Phys. **49**, 59, 1928.
[3]) S. Mrozowski, ebenda **50**, 657, 1928.
[4]) E. Koernicke, ebenda **33**, 219, 1925.

zur Bestimmung der Dissoziationswärme D des Quecksilbermoleküls ausgenutzt. Er hat D zu 1,4 kcal/Mol bestimmt.

Auf der langwelligen Seite der Bande b liegen die von Rayleigh[1]) entdeckten diffusen Banden a, welche sich von 2943 bis 2614 Å erstrecken. Die Wellenzahldifferenzen dieser Banden nehmen von 148 bis 47 cm^{-1} gegen die kleineren Wellen hin ab. Mit dem Buchstaben c sind in Fig. 1 die Woodschen Banden bei 2345 Å bezeichnet[2]). Diese Banden sind teilweise durch das von Rayleigh entdeckte Bandensystem d überdeckt. Das Rayleighsche System besteht aus Banden mit deutlicher Kantenstruktur, welche sich von 2340 bis 2297 Å erstrecken und mit einer Schrittweite von etwa 20 cm^{-1} aufeinanderfolgen. Kuhn[3]) hat die Differenz

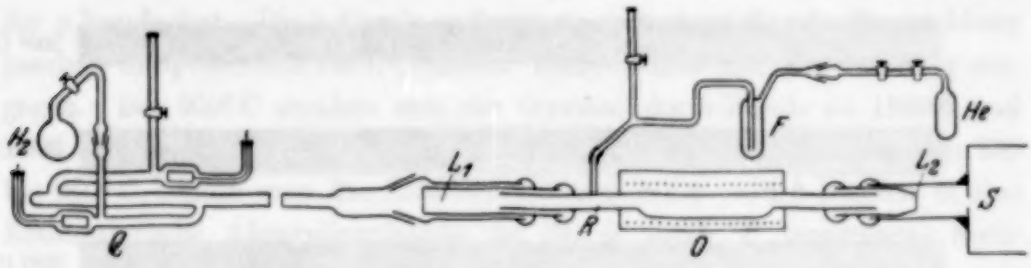


Fig. 2.

20 cm^{-1} als Schwingungsquant des normalen Quecksilbermoleküls aufgefaßt. Die Absorptionsbanden e hat Mrozowski[4]) aufgefunden. Im kurzwelligen Ultraviolett liegt die Bande g. Sie umfaßt die zweite Resonanzlinie des Quecksilberatoms $\lambda = 1849{,}5$ Å.

Was die ultravioletten Bandenspektra des Quecksilbermoleküls betrifft, die nur in Emission beobachtet wurden, so seien hier nur die Steubingschen Fluoreszenzbanden erwähnt[5]). Besonders eingehend wurden die Steubingschen Banden von Mrozowski[6]) untersucht. Es ist ihm gelungen, bei Anregung des Quecksilberdampfes durch das Licht des Al-, Zn- oder Cd-Funkens Fluoreszenzbandenzüge zu erhalten. Mrozowski hat die Konvergenzstelle der von ihm beobachteten Fluoreszenzbanden zu 1970 Å bestimmt und diese Banden dem $2\,^3P_2$-Term des Quecksilberatoms zugeordnet. Hieraus ergab sich die Dissoziationswärme des Hg-Moleküls zu 17 kcal/Mol. Die für die Absorptionsuntersuchung im

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **116**, 702, 1927.
[2]) R. W. Wood and V. Voss, ebenda (A) **119**, 698, 1928.
[3]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930.
[4]) S. Mrozowski, Phys. Rev. **36**, 1168, 1930.
[5]) W. Steubing, Phys. ZS. **10**, 787, 1909.
[6]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928; **55**, 338, 1929; Sprawozdania Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego, Warschawa **4**, 224, 1929.

äußersten Ultraviolett benutzte Versuchsanordnung geht aus Fig. 2 hervor. Q ist eine Wasserstofflampe, R die den Quecksilberdampf enthaltende Absorptionsröhre. O ist ein 25 cm langer elektrischer Ofen, der zur Erhitzung der Absorptionsröhre diente, L_1 und L_2 sind Flußspatlinsen. S ist der Spalt des mit einem Konkavgitter versehenen Vakuumspektrographen. Die Dispersion dieses Spektrographen betrug in der benutzten ersten intensivsten Ordnung 16,5 Å/mm. *He* ist das Gefäß mit Helium, welches zur Verzögerung der Destillation des Quecksilberdampfes in die Röhre R

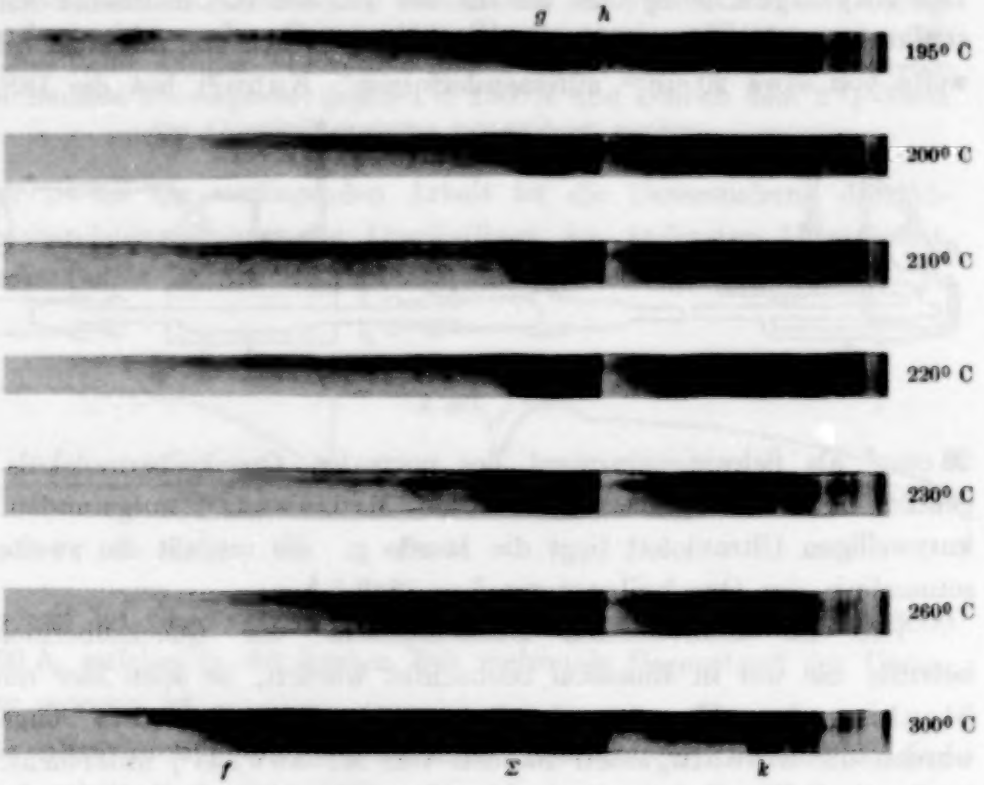


Fig. 3.

eingeführt wurde. F bedeutet eine mit Kokosnußkohle beschickte Falle, die während der Versuche mit flüssiger Luft gekühlt wurde und zur Adsorption der verunreinigenden Gase diente.

Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen von 18 bis 350° C und bei Drucken von 1 bis 5 cm des zugemischten Heliums ausgeführt. Bei Zimmertemperatur, also bei Quecksilberdampfdrucken von etwa 0,001 mm bekommt man im äußersten Ultraviolett nur die Absorption der Linie $\lambda = 1849{,}5$ Å $(1S - 2^1P)$. Die Absorption der Linien $\lambda = 1402{,}7$ Å $(1S - 3^1P)$ und $\lambda = 1435{,}6$ Å $(1S - 3^3P_2)$ ist nicht zu beobachten, weil die Intensität des kontinuierlichen Spektrums des Wasserstoffs im

Gebiet 1400 Å klein ist und weil das Viellinienspektrum des H_2 keine passenden zusammenfallenden Linien aufweist.

Die Entwicklung des Absorptionsspektrums des Hg-Dampfes verlief bei Erhöhung der Temperatur (5 cm He) folgenderweise. Bei Temperaturen von 100° C verbreiterte sich die Linie 1849,5 Å allmählich und ging in eine Absorptionsbande über. Diese Bande ist in Fig. 3 mit *g* bezeichnet. Eine Erhöhung der Temperatur auf 160° C führte zu weiterer doppelseitiger, fast symmetrischer Verbreiterung der *g*-Bande. Bei 160° C, als die *g*-Bande etwa 10 Å breit wurde, konnte man einen neuen Absorptionsstreifen mit dem Maximum bei 1807 Å (in Fig. 3 durch *h* bezeichnet) beobachten. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur setzte sich die beiderseitige Verbreiterung der *g*-Bande fort. Die *h*-Bande verbreiterte sich ebenfalls; die Entwicklung geschah hauptsächlich nach größeren Wellenlängen hin, der Bande *g* entgegen. Bei 200° C ergaben sich die Grenzen der *h*-Bande zu 1809,6 und 1806,7 Å, bei 230° C zu 1810,9 und 1806,2 Å. Bei Temperaturen von 250 bis 260° C konnte man das Zusammenfließen der *g*- und *h*-Banden in eine kontinuierliche Absorptionsbande (in Fig. 3 durch Σ bezeichnet) beobachten. Gleichzeitig entwickelte sich eine dritte Absorptionsbande mit dem Maximum bei 1692,5 Å (in Fig. 3 durch *k* bezeichnet)[1]). Bei Temperaturen über 260° C verbreiterte sich die Σ-Bande; die bei weitem größere Verschiebung geschah in Richtung der langen Wellen; die langwellige Grenze blieb dabei viel weniger scharf, als die kurzwellige. Bei 340° C waren die Grenzen der Σ-Bande 2070,7 bis 1801,9 Å.

Was die Bande *k* betrifft, so wurde sie bei Temperaturerhöhung immer intensiver: ihre Grenzen veränderten sich im untersuchten Temperaturintervall nicht merkbar. Bei 280° C konnte man auf dem kontinuierlichen Grunde des Wasserstoffspektrums eine Reihe von Absorptionsbanden unweit 2100 Å beobachten. Besonders deutlich traten diese Banden (in Fig. 3 durch *f* bezeichnet) in dem Temperaturintervall 295 bis 305° C auf. Bei weiter steigender Temperatur verschwammen die *f*-Banden. Die fernere Beobachtung wurde auch durch die kontinuierliche Absorptionsbande erschwert. Die *f*-Banden sind diffus und verengern sich nach kleinen Wellenlängen hin. In Tabelle 1 sind die Wellenlängen, die Wellenzahlen, die $\Delta\lambda$- und $\Delta\nu$-Differenzen der *f*-Banden zusammengestellt.

[1]) Während diese Untersuchung im Gange war, erschien die Arbeit von Winans über die Absorption des Quecksilberdampfes im kurzwelligen Ultraviolett (Phys. Rev. **36**, 1020, 1930; **37**, 897, 1931). Winans hat die Banden *g*, *h*, *k* beobachtet. Seine Angaben über die Maxima der Banden *h* und *k* stimmen mit den meinigen bis auf 1 Å überein.

Tabelle 1.

λ (in Å)	$\Delta\lambda$	ν (in cm^{-1})	$\Delta\nu$	λ (in Å)	$\Delta\lambda$	ν (in cm^{-1})	$\Delta\nu$
2038,8		49 033		2070,7		48 277	
	2,9		70		3,7		86
2041,7		48 963		2074,4		48 191	
	3,0		72		3,6		83
2044,7		48 891		2078,0		48 108	
	3,0		71		4,0		92
2047,7		48 820		2082,0		48 016	
	3,0		72		3,9		90
2050,7		48 748		2085,9		47 926	
	3,2		76		4,2		97
2053,9		48 672		2090,1		47 829	
	3,2		75		4,4		100
2057,1		48 597		2094,5		47 729	
	3,3		78		4,8		109
2060,4		48 519		2099,3		47 620	
	3,4		80		5,0		113
2063,8		48 439		2104,3		47 507	
	3,5		82		5,2		117
2067,3		48 357		2109,5		47 390	
	3,4		80				
2070,7		48 277					

Wie man aus der Tabelle ersieht, nehmen die Wellenzahldifferenzen in Richtung der kurzen Wellenlängen systematisch ab. Die größte Wellenzahldifferenz $\Delta\nu$ der beobachteten diffusen Banden beträgt 117 cm^{-1}, die kleinste 70 cm^{-1}. Somit übertrifft die kleinste Differenz das Schwingungsquant des Quecksilbermoleküls im normalen Zustand, welches nach Kuhn etwa 18 bis 20 cm^{-1} beträgt. Man dürfte die *f*-Banden den Energieniveaus zuschreiben, die die Anfangszustände der Übergänge bilden, bei welchen die Steubingschen Banden ausgestrahlt werden.

Durch graphische Extrapolation der Schwingungszahldifferenzen kann man feststellen, daß die Konvergenzstelle der *f*-Banden nicht bei 1970 Å, sondern viel weiter in Richtung der kleineren Wellen in der Gegend von 1850 Å liegt. Daraus kann man folgern, daß die beobachteten Banden dem $2\,^1P$-Term zuzuordnen sind. Diese Folgerung entspricht den Ansichten von Kuhn[1]), der den Anfangszustand der Steubingschen Fluoreszenzbanden mit dem $2\,^1P$-Term in Zusammenhang bringt. Nimmt man ein tieferes Niveau an, so bekommt man zu große Zahlen für die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls. Die Rechnung zeigt, daß schon bei $D = 5$ kcal/Mol die Konzentration der Quecksilbermoleküle so groß ist, daß sie mit dem bekannten Werte von c_p/c_v nicht in Einklang gebracht werden kann. In Fig. 4 ist die Kurve für die Wellenzahldifferenzen der *f*-Banden wiedergegeben. Die Abszissen sind die Wellenzahlen, die Ordinaten die entsprechenden Wellenzahldifferenzen. Die kleine Zahl der bestimmten Kurvenpunkte genügt nicht, um die Konvergenzstelle und die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls genau zu bestimmen. Jedoch kann man mit Sicherheit behaupten, daß die Konvergenzstelle unterhalb 1900 Å liegt.

[1]) l. c.

Wie schon oben erwähnt wurde, ist das kontinuierliche Wasserstoffspektrum im Gebiet der Quecksilberlinie 1402,7 Å ($1\,S - 3\,^1P$) sehr schwach. Hier sind nur die Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs intensiv. Bei Zimmertemperatur konnte man die Absorption der Hg-Linie 1402,7 Å nicht beobachten. Bei Erhöhung der Temperatur wurde die Wasserstofflinie 1402,8 Å stark abgeschwächt und bei 140° C war sie völlig absorbiert. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wurden auch andere benachbarte Linien des H_2-Viellinienspektrums absorbiert· bei

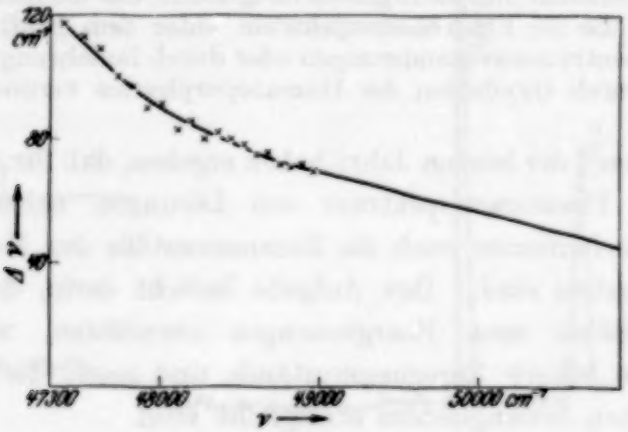


Fig. 4.

340° C waren alle Linien zwischen 1395 und 1413 Å verschwunden. Somit war bei 340° C die die Linie $1\,S - 3\,^1P$ umfassende Bande etwa 20 Å breit, also ungefähr 15mal schmäler als die Σ-Bande.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß während der Untersuchung eine starke Fluoreszenz des Quecksilberdampfes bei Beleuchtung mit dem Lichte der Wasserstoffentladungsröhre festgestellt wurde. Das Fluoreszenzlicht ergab bei Beobachtung mit dem geradsichtigen Spektroskop ein Spektrum. in welchem die grüne Quecksilberlinie mit großer Deutlichkeit auftrat. Bei Vergrößerung der Dampfdichte wuchs die Intensität der Linie, sowie auch die der gesamten Fluoreszenz.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Optischen Staatsinstituts, Herrn Prof. D. Roschdestwensky, für sein ständiges Interesse, sowie Herrn A. Filippov für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Optisches Staatsinstitut, Mai 1931.

Über dauernde Veränderungen bei der Fluoreszenz des Hämatoporphyrins.

Von **S. Rafałowski** in Warschau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1931.)

Es wurde das Fluoreszenzspektrum von Hämatoporphyrinlösungen in Ammoniak und Glycerin untersucht und als Ergebnis festgestellt, daß die nicht umkehrbaren Veränderungen, die im Fluoreszenzspektrum unter dem Einfluß von Temperatur- und Konzentrationsveränderungen oder durch Belichtung der Lösung vor sich gehen, durch Oxydation des Hämatoporphyrins verursacht werden.

Die Arbeiten[1]) der letzten Jahre haben ergeben, daß für die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum von Lösungen neben dem innermolekularen Mechanismus auch die Zusammenstöße der Moleküle verantwortlich zu machen sind. Ihre Aufgabe besteht darin, den optisch angeregten Molekülen neue Energiemengen zuzuführen, wodurch deren Überführung in höhere Anregungszustände und somit die Emission von anti-Stokesschen Seriengliedern ermöglicht wird.

Weitere Untersuchungen[2]), die für Hämatoporphyrinlösungen, deren Emissionsspektrum fünf Banden [I 436 bis 494 mμ; II 610 bis 627 mμ; III 641 bis 649 mμ; IV 657 bis 668 mμ; V 676 bis 687 mμ (die Intensitätsverteilung der Banden ist in Fig. 1 angegeben)] aufweist, durchgeführt wurden, ergaben, daß die kurzwelligste dieser Banden sich nicht als anti-Stokessche Bande erregen läßt, obgleich die übrigen Banden unter denselben Bedingungen sehr deutlich auftreten. Das scheint davon zu zeugen, daß die Erregung dieser Bande unabhängig ist von der Erregung der übrigen Banden, weshalb die Moleküle sich durch Stöße nicht in die Erregungszustände, von welchen aus die Emission dieser Bande erfolgen könnte, überführen lassen. In dieser Arbeit wurde ebenfalls beobachtet, daß die Intensitätsverteilung des Fluoreszenzspektrums von Hämatoporphyrinlösungen in Glycerin bei Änderungen der Temperatur oder ihrer Konzentration gewissen Verwandlungen unterliegt. In der Erwartung, daß die beobachteten Tatsachen weitere Schlüsse betreffs der inneren Struktur der Moleküle zulassen könnten, ist die vorliegende Arbeit der näheren Erforschung dieser Erscheinung gewidmet worden.

---

[1]) A. Jabłoński, C. R. Soc. Pol. de Phys., Heft VII, 1, 1926; J. Starkiewicz, ebenda IV, 73, 1929.

[2]) S. Harasimiuk, ebenda IV, 211, 1929.

Die Methode. Die zu untersuchende Lösung wurde in ein quaderförmiges Quarzgefäß (N, Fig. 2) gebracht, das von einer dunklen Hülle umgeben war. In der Hülle befanden sich zwei Spalte (a_1 und a_2) zu beiden Seiten derselben Kante des Gefäßes: durch den einen von ihnen fiel das erregende Strahlenbündel, durch den anderen wurde die Fluoreszenzstrahlung des Hämatoporphyrins photographiert. Die Lage der Spalte

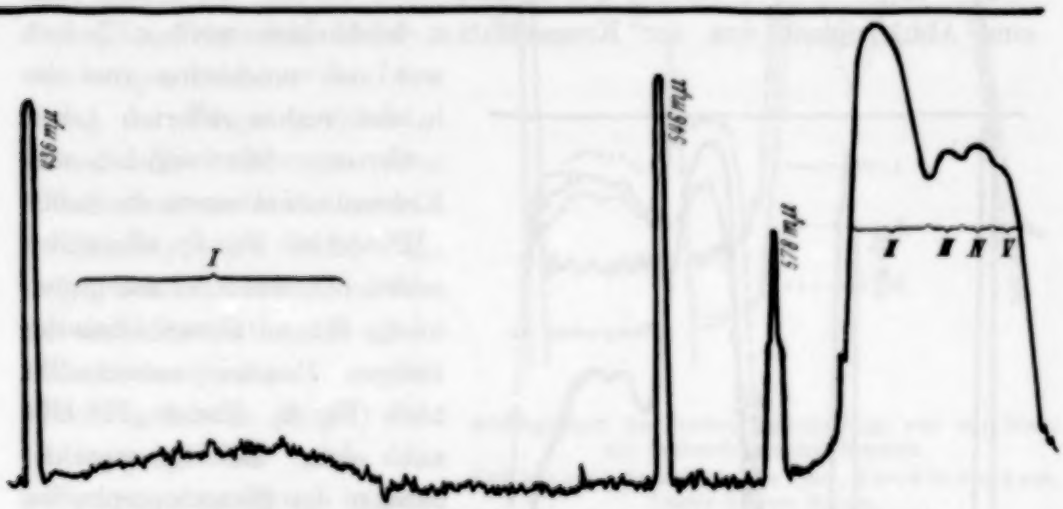


Fig. 1. Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum des Hämatoporphyrins.

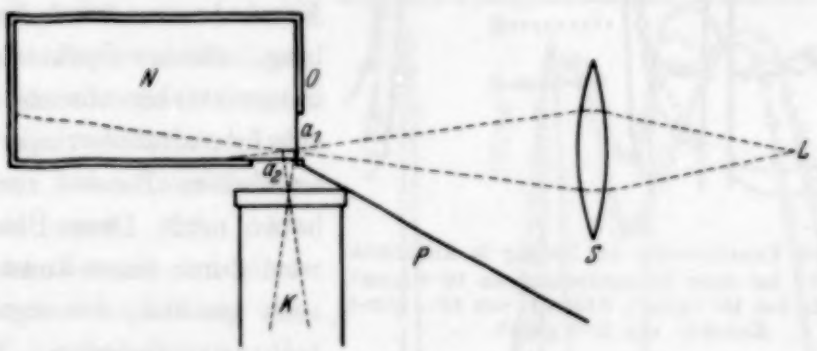


Fig. 2.
Apparatur: L Quecksilberlampe, S Sammellinse, N Gefäß in Gestalt eines Quaders, a_1 und a_2 Ausschnitte in der Hülle des Gefäßes, K Kollimator des Spektrographen, P Schirm zum Schutz des Spektrographen vor dem Licht der Lampe.

war so gewählt, daß die Fluoreszenz nur in nächster Umgebung der Kante zur Untersuchung gelangte, wodurch der Einfluß der Absorption und der Reabsorption auf ein Minimum reduziert wurde. Die Fluoreszenz wurde mit dem Licht einer Quecksilberlampe (L, Fig. 2) erregt und mit einem Glasspektrographen auf Imperialplatten „Panchromatic Process Plates" photographiert. Die im Text angeführten Kurven sind Kopien der vom Mollschen Mikrophotometer gezeichneten Kurven.

Zu den Versuchen wurden Hämatoporphyrinlösungen in Ammoniak und Glycerin verwendet.

Die Messungen wurden mit der Wiederholung der von Frl. Harasimiuk[1]) durchgeführten Untersuchungen begonnen, jedoch konnte im Falle der Lösungen in Ammoniak keine Abhängigkeit der Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum von der Temperatur, die in den Grenzen von — 45 bis + 60° C variiert wurde, festgestellt werden. Es konnte zwar eine Abhängigkeit von der Konzentration beobachtet werden, jedoch war sie verschieden von der in der vorhin zitierten Arbeit notierten. Mit zunehmender Konzentration wurde die Bande „II" (siehe Fig. 1) allmählich schwächer, während das gegenseitige Intensitätsverhältnis der übrigen Banden unverändert blieb (Fig. 3). Bande „II" fällt mit einer der Absorptionsbanden des Hämatoporphyrins zusammen. Mit zunehmender Konzentration wird die Strahlung dieses Spektralgebietes immer stärker absorbiert, was eine Intensitätsverringerung der erwähnten Bande zur Folge haben muß. Diese Überlegung wird durch einen anderen Versuch gestützt, der ergab, daß, bei unveränderter Konzentration, die Bande „II" durch Vergrößerung der reabsorbierenden Schicht ebenso wie durch die Zunahme der Konzentration zum Verschwinden gebracht wird (Fig. 4).

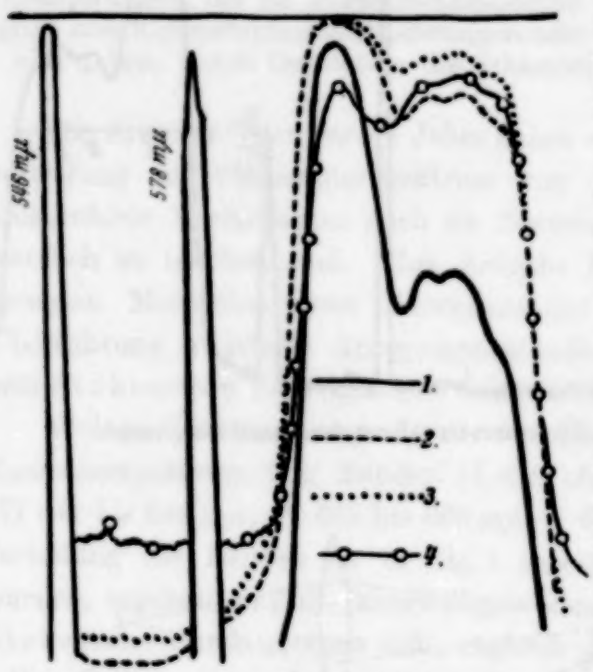


Fig. 3.
Einfluß der Konzentration der Lösung in Ammoniak. Kurve 1: bei einer Konzentration von 10^{-6} g/cm³, Kurve 2: von 10^{-5} g/cm³, Kurve 3: von 10^{-4} g/cm³, Kurve 4: von 10^{-3} g/cm³.

Die erwähnten Versuche haben die Ergebnisse der vorhergehenden Arbeit nicht bestätigt; es kann aber angenommen werden, daß Änderungen der Temperatur und der Konzentration die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum nicht unmittelbar beeinflussen und die von Frl. Harasimiuk beobachtete Erscheinung durch irgendwelche andere Faktoren,

[1]) S. Harasimiuk, l. c.

z. B. durch in der Lösung vor sich gehende chemische Reaktionen, verursacht wird. Für die letztere Annahme sprach die Tatsache, daß die Erscheinung nicht umkehrbar ist.

Die folgenden Untersuchungen wurden der Lösung der Frage gewidmet, ob die Veränderungen des Fluoreszenzspektrums nicht durch Oxydation der Lösung verursacht werden. Zu diesem Zweck wurde bei Zimmertemperatur ein Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet und das Fluoreszenzspektrum in bestimmten Zeitabschnitten photographiert, jedoch wiesen trotz zweistündigen Hindurchströmens des Sauerstoffs die erhaltenen Aufnahmen keine merklichen Veränderungen auf. Als aber der Versuch bei einer Temperatur der Lösung von 60° C wiederholt wurde, zeigten sich schon nach 20 Minuten neue Banden auf der photographischen Platte. Der Versuch wurde weitergeführt und nach je 20 Minuten eine Aufnahme gemacht. Wie aus Fig. 5 ersichtlich, treten mit wachsender Dauer des Versuches zwei neue Banden (570 bis

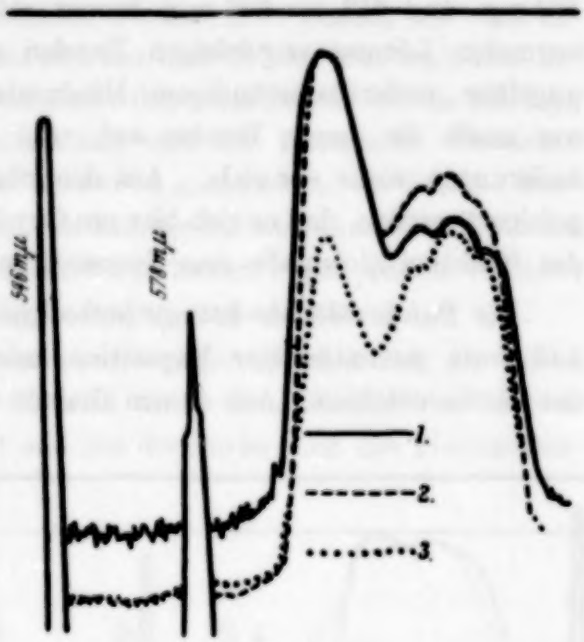


Fig. 4.
Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Dicke der reabsorbierenden Schicht.
Kurve 1: bei Schichtdicke von 1 mm, Kurve 2: von 9 mm, Kurve 3: von 25 mm.

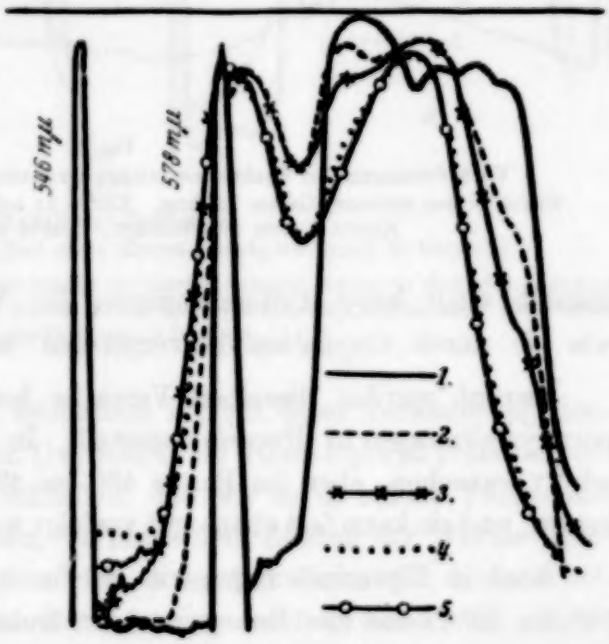


Fig. 5.
Veränderungen des Spektrums infolge Oxydation der Lösung in Ammoniak.
Kurve 1: bei nichtoxydierter Lösung, Kurve 2: bei einer Oxydation von 20 Minuten, Kurve 3: von 40 Minuten, Kurve 4: von 0 Minuten, Kurve 5: von 100 Minuten.

594 mμ und 617 bis 646 mμ) immer stärker hervor, während die der normalen Lösung angehörigen Banden allmählich verschwinden. Nach ungefähr anderthalbstündigem Hindurchströmen des Sauerstoffs treten nur noch die neuen Banden auf, und es gehen keine weiteren Veränderungen mehr vor sich. Aus den oben angestellten Versuchen kann gefolgert werden, daß es sich hier um Oxydation handelt, wobei das Produkt der Reaktion gleichfalls eine fluoreszierende Substanz ist.

Die Bande 486 bis 494 mμ hatte immer eine so schwache Intensität, daß trotz mehrstündiger Exposition kein Zeichen von Schwärzung auf der Platte erschien. Aus diesem Grunde wurden für die Lösungen in Am-

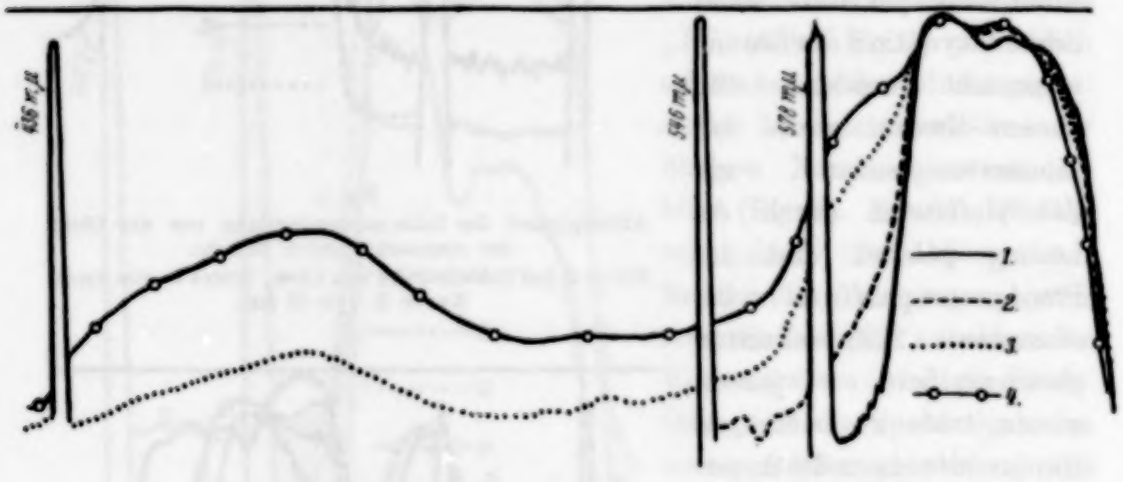


Fig. 6.
Veränderungen des Spektrums infolge Oxydation der Lösung in Glycerin.
Kurve 1: bei nichtoxydierter Lösung, Kurve 2: bei einer Oxydation von 1 Stunde, Kurve 3: von 1½ Stunden, Kurve 4: von 2 Stunden.

moniak auch keine Untersuchungen der Veränderungen dieser Bande, wie sie durch Oxydation hervorgerufen werden können, durchgeführt.

Darauf wurden dieselben Versuche bei Verwendung von Hämatoporphyrinlösungen in Glycerin angestellt. In diesem Falle ist das Spektrum sehr verwaschen, aber die Bande 486 bis 494 mμ tritt bedeutend stärker hervor, und sie kann fast ebensogut verfolgt werden, wie die übrigen Banden.

Auch in Glycerinlösungen tritt der Sauerstoff bei erhöhter Temperatur (60 bis 70° C) mit der fluoreszierenden Substanz[1]) in Reaktion, wodurch das Fluoreszenzspektrum verändert wird (Fig. 6). Das Spektrum des Endproduktes unterscheidet sich jedoch von demjenigen, wie es im Falle

[1]) In Glycerinlösungen verläuft die Reaktion bedeutend langsamer.

der Lösungen in Ammoniak beobachtet wurde. Dort traten, wie oben erwähnt, zwei Banden auf: 570 bis 594 mμ und 617 bis 646 mμ; hier erscheinen sie ebenfalls, jedoch treten außer ihnen die Bande 616 bis 626 mμ, die mit der Bande „II" zusammenfällt, und die bedeutend verstärkte Bande 486 bis 494 mμ auf. Es ist schwer zu entscheiden, ob dieselbe Substanz unter dem Einfluß eines anderen Lösungsmittels ein so verschiedenes Spektrum emittiert, oder ob die Reaktion in beiden Fällen anders verläuft, und wir es mit verschiedenen Verbindungen zu tun haben.

Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich die Farbe der Hämatoporphyrinlösung in Glycerin unter dem Einfluß des Lichtes von blutrot in ziegelrot verändert und mit der Farbe auch das Fluoreszenz-

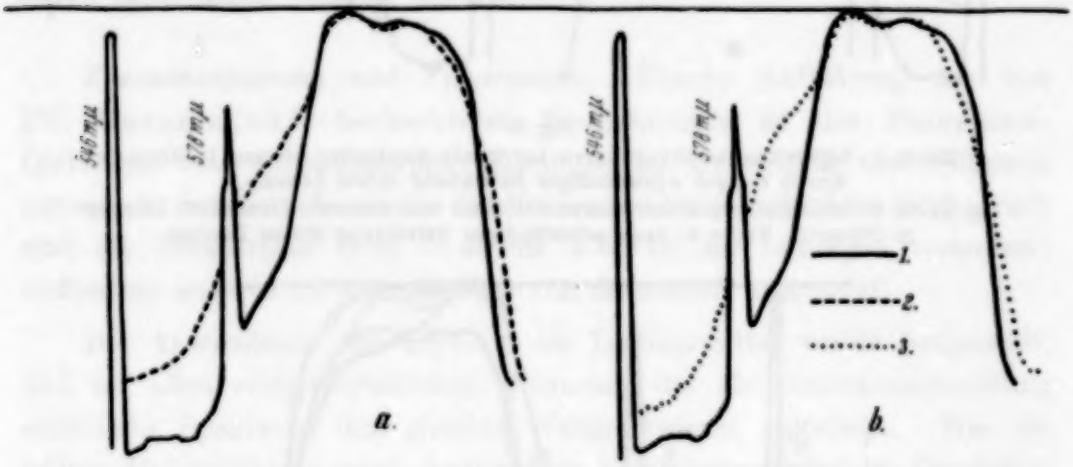


Fig. 7.
a) Einfluß der Oxydation.
b) Einfluß der Belichtung im Fall einer Hämatoporphyrinlösung in Glycerin.
Kurve 1: Intensitätsverteilungskurve bei wenig oxydierter Lösung, Kurve 2: derselben Lösung nach weiterer einstündiger Oxydation, Kurve 3: der in Kurve 1 erwähnten Lösung nach einer Belichtungszeit von 6 Stunden.

spektrum; und wie aus Fig. 7 ersichtlich ist, hat diese Veränderung denselben Charakter, wie die durch Oxydation des Hämatoporphyrins hervorgerufene. Man kann daraus schließen, daß wir es in beiden Fällen mit derselben Reaktion zu tun haben, die unter dem Einfluß der Wärme- bzw. der Lichtenergie verläuft. Daß es sich in der Tat so verhält, beweist folgender Versuch: eine frisch zubereitete Lösung wurde in zwei Teile geteilt; durch den einen wurde bei Zimmertemperatur einige Minuten lang ein Sauerstoffstrom hindurchgeleitet, aus dem anderen dagegen wurden die darin gelösten Gase dadurch entfernt, daß die Lösung während einiger Stunden unter vermindertem Druck (= 2 cm Quecksilbersäule) gehalten

wurde. Dann wurden beide Lösungen für eine Zeit von acht Stunden der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt und ihre Fluoreszenzspektren vor und nach der Belichtung photographiert. Wie aus Fig. 8 zu ersehen ist,

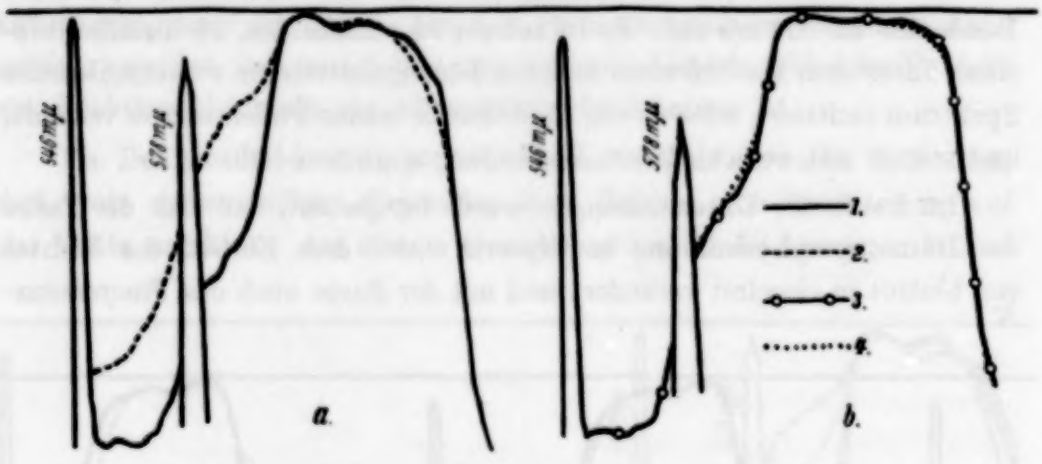


Fig. 8.
a) Kurve 1: Intensitätsverteilungskurve bei wenig oxydierter Lösung in Glycerin, Kurve 2: nach achtstündiger Belichtung dieser Lösung.
b) Kurve 3: Intensitätsverteilungskurve bei einer von Sauerstoff befreiten Lösung in Glycerin, Kurve 4: nach achtstündiger Belichtung dieser Lösung.

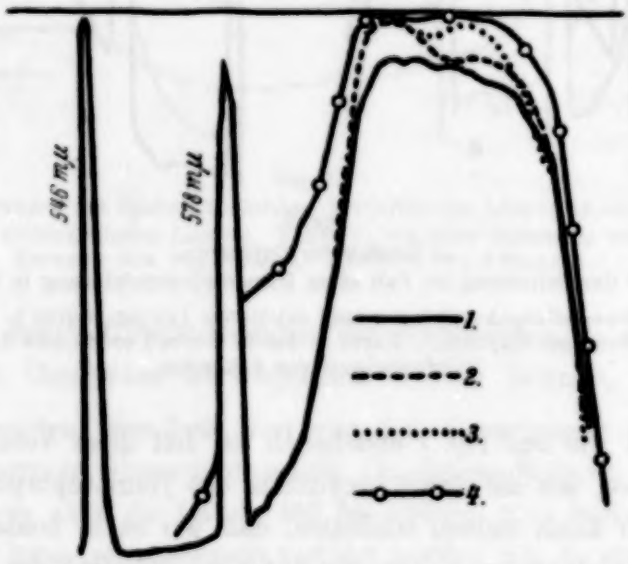


Fig. 9.
Einfluß der Konzentration der Lösung in Glycerin.
Kurve 1: bei der Konzentration von 10^{-3} g/cm³, Kurve 2: von 10^{-4} g/cm³, Kurve 3: von 10^{-5} g/cm³, Kurve 4: von 10^{-6} g/cm³.

läßt sich im Falle der sauerstofffreien Lösung (*b*) kein Einfluß des Lichtes auf die Intensitätsverteilung feststellen, während er im Falle der Sauerstoff enthaltenden Lösung (*a*) deutlich hervortritt.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Konzentrationsänderung der Hämatoporphyrinlösung in Glycerin ergaben, daß mit wachsender Verdünnung im Spektrum Veränderungen (Fig. 9)[1]) vorgehen, die ebenfalls der Oxydation des Hämatoporphyrins zugeschrieben werden müssen — es erscheinen nämlich dieselben Banden, die als Folge des Hindurchströmens von Sauerstoff auftreten. Die Oxydation kann in diesem Falle dadurch erklärt werden, daß wir beim Verdünnen der Lösung durch das Hinzufügen von Glycerin auch neue Mengen des darin gelösten Sauerstoffs in die Lösung bringen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion erst unter dem Einfluß des die Fluoreszenz erregenden Lichtes eintritt. Dies konnte jedoch wegen der allzu schwachen Intensität der Fluoreszenzstrahlung und der daraus folgenden Notwendigkeit langer Expositionszeiten nicht näher verfolgt werden.

Zusammenfassung und Folgerungen. Zwecks Aufklärung der von Frl. Harasimiuk[2]) beobachteten Erscheinungen ist das Fluoreszenzspektrum von Hämatoporphyrinlösungen in Ammoniak und Glycerin untersucht worden. Es wurde die Konzentration (von 10^{-3} bis 10^{-6} g/cm^3) und die Temperatur (von -45 bis $+60^0$ C) der Lösungen verändert; außerdem wurden sie dem Einfluß von Sauerstoff ausgesetzt.

Bei Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel wurde festgestellt, daß bei allen vorher erwähnten Versuchen das als Fluoreszenzstrahlung emittierte Spektrum den gleichen Veränderungen unterliegt. Wie die nähere Untersuchung ergab, treten diese Veränderungen infolge Oxydation des Hämatoporphyrins auf. Es wurde weiterhin festgestellt, daß Licht, Wärme und Herabsetzung der Konzentration die Reaktion des Hämatoporphyrins mit dem in Glycerin gelösten Sauerstoff günstig beeinflussen.

Bei Anwendung von Ammoniak als Lösungsmittel geht die erwähnte Reaktion nur während des Hindurchströmens von Sauerstoff vor sich. Das zeugt vielleicht davon, daß Ammoniak weniger gelösten Sauerstoff enthält als Glycerin.

Sich auf die hier angeführten Resultate stützend, kann man annehmen, daß auch im Falle der von Frl. Harasimiuk beschriebenen Ergebnisse

---

[1]) Beim Verdünnen der Lösung nimmt die Intensität der Bande 436 bis 494 mμ stark zu; trotzdem erscheint sie auf der Platte nur sehr schwach, und die Mikrophotometerkurve weist sie gar nicht auf. Aus diesem Grunde wurde in Fig. 9 dieser Teil des Spektrums weggelassen.

[2]) S. Harasimiuk, l. c.

Sauerstoff die Ursache der Veränderungen war, die von ihr bei Herabsetzung der Konzentration und Erhöhung der Temperatur beobachtet wurden. Die Ähnlichkeit der in beiden Arbeiten erhaltenen Spektren scheint Beweis genug für die oben ausgesprochene Behauptung zu sein.

Herrn Prof. Pieńkowski spreche ich hiermit für die Zuweisung des Themas und für die wertvollen Ratschläge bei Ausführung der Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Über die Resonanzserien des Wismutdampfes.

Von **Janina Parys** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Juli 1931.)

Gesättigter Bi-Dampf bei 800° C wurde mit dem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt. Das beobachtete Fluoreszenzspektrum besteht aus drei Dublettserien, zwei von ihnen durch die Linie 4358 Å, die dritte durch die Linie 5461 Å erregt. Beide Dublettserien 4358 bilden durch Überlagerung eine scheinbare Triplettserie. Es wurden die entsprechenden Serienformeln abgeleitet. Aus den Dublettabständen wurden die für die Serien geltenden Rotationsquantenzahlen berechnet.

Die Fluoreszenz des Bi-Dampfes ist zuerst von R. Rao und A. L. Narayan beobachtet worden[1]). Gesättigter Bi-Dampf bei hoher Temperatur (1300 bis 1600° C) wurde mit weißem Lichte bestrahlt. Das beobachtete Bandenspektrum erstreckt sich von etwa 5000 bis 6600 Å und besteht aus einer Folge von einigen zwanzig nach Rot abklingenden Banden. Mc Lennan[2]) bestrahlte gesättigten Bi-Dampf mit einer Quecksilberlampe und erhielt im Spektralgebiet zwischen 4417 und 4890 Å ein Linienspektrum, das aus einer Reihe von 18 scharfen Linien bestand. Höchstwahrscheinlich wurde dieses Spektrum durch die Quecksilberlinie 4358 Å erregt. Die Frage der Entstehung dieses Spektrums wurde vom Autor nicht weiter erörtert.

In der vorliegenden Arbeit[3]) wurde die Resonanzfluoreszenz des Bi-Dampfes näher untersucht.

Apparatur und Versuchsmethode. Als einleitende Bemerkung sei erwähnt, daß, um ein brauchbares Resultat zu erzielen, eine intensive Lichtquelle sowie auch hohe Temperatur des Dampfes erforderlich sind.

Die bei der vorliegenden Arbeit benutzte Apparatur ist in Fig. 1 abgebildet worden.

Das zylindrische Quarzglasgefäß N (von 30 cm Länge und 3 cm Durchmesser) war an einem Ende mit einem planparallelen Quarzfenster ver-

---

[1]) R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 760, 1925; A. L. Narayan u. R. Rao, Phys. Rev. 1925.

[2]) Y. C. McLennan, J. Walerstein u. H. Grayson Smith, Phil. Mag. (7) **3**, 390, 1927.

[3]) Eine kurze Notiz über die vorliegende Arbeit erschien in der Februarnummer der Zeitschrift „Wszechświat" **2**, 1931.

sehen. Beim Vorbereiten des Gefäßes wurden die üblichen Vorsichtsmaßregeln getroffen. Das zu untersuchende Wismut wurde langsam hineindestilliert und das Gefäß nachher abgeschmolzen. Als Lichtquelle diente eine horizontale Quecksilberlampe *L*. Das Quarzglasgefäß sowie die Lampe wurden in einem elektrischen Ofen *P* untergebracht. Die Lage des Gefäßes war parallel zur Lampe gewählt worden. Die Lampe verbrauchte 10 bis 12 Amp. Gleichstrom, die Leistung betrug ungefähr 800 Watt. Die Temperatur innerhalb des Ofens wurde mit Hilfe eines Thermoelements *T*

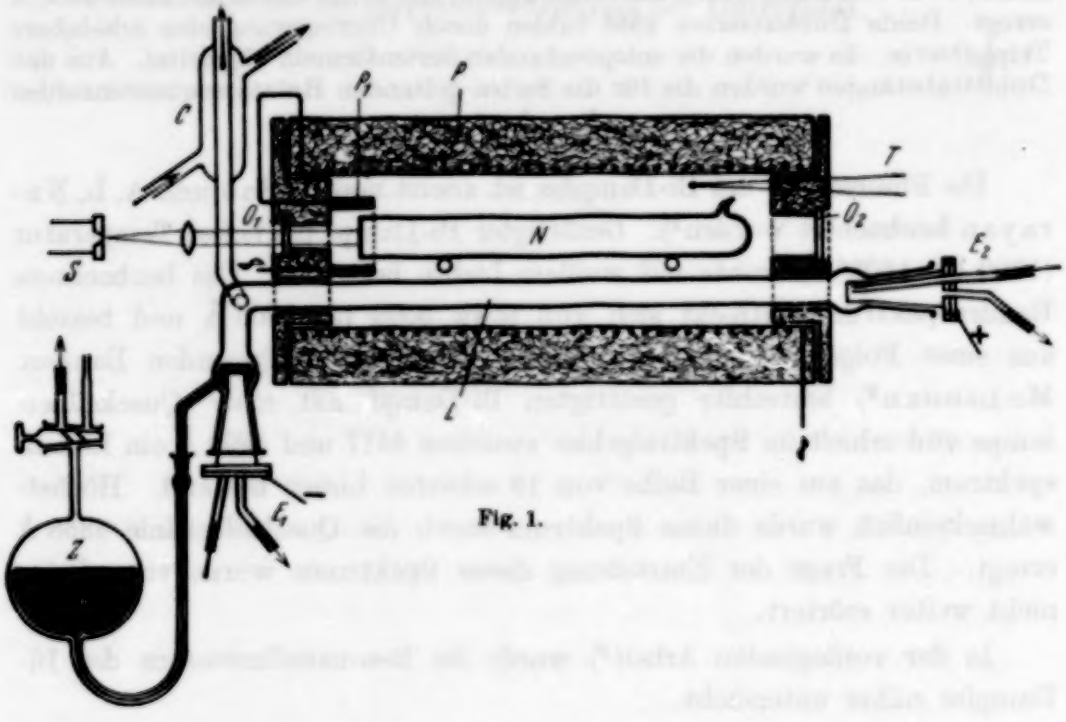


Fig. 1.

gemessen. Der zu untersuchende gesättigte Bi-Dampf wurde bis zur Temperatur von 800° C erhitzt und dem Lichte der Quecksilberlampe ausgesetzt. Das angeregte Fluoreszenzspektrum wurde mittels eines Spektrographen aufgenommen. Der bei der Arbeit benutzte Spektrograph hatte eine Dispersion von 19 Å/1 mm bei der Wellenlänge 4358 Å und von 50 Å/1 mm bei 5790 Å. Die Expositionszeit betrug acht bis zehn Stunden. Als Vergleichsspektren dienten das Quecksilber- und Heliumspektrum.

Ergebnisse. Es wurden zwei Rotationsresonanzserien erhalten: eine Triplett- und eine Dublettserie, die erste durch die Linie 4358 Å, die zweite durch die Linie 5416 Å erregt.

I. Die experimentelle Forschung der durch die Linie 4358 Å erregten Rotationsresonanzserie läßt darauf schließen, daß wir es hier mit einer

scheinbaren, durch Überlagerung von zwei Dublettserien entstandenen Triplettserie zu tun haben. Sie besteht aus zwölf Stokesschen Gliedern, deren mittlere Linien aus zwei aufeinanderliegenden unaufgelösten Linien zusammengesetzt sind. Die Triplettmittellinie ist als Resonanzlinie anzusehen; die kurzwellige Seitenlinie entspricht der Verminderung der Rotationsquantenzahl um eine Einheit, die langwellige der Erhöhung um eine Einheit. Durch die Linie 4358 Å werden folglich zwei Dublettserien angeregt, die die oben erwähnte scheinbare Triplettserie bilden. Diese Deutung wird durch folgende Tatsachen bekräftigt:

1. die Intensität der Mittellinien ist größer als die der Seitenlinien;

2. von der graphischen Darstellung der Funktion $\nu = f(p)$ ausgehend (wobei p die Rotationsquantenzahl bedeutet), wird festgestellt, daß die erregende Linie auf dem Zweige der mittleren Linien liegt;

Tabelle 1. Die durch die Hg*-Linie* 4358,34 Å *erregte Resonanzserie.*

Ordnungszahl	λ_{Luft} Å	$\nu_{\text{vac beob.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\nu_{\text{vac ber.}}$ cm^{-1}
1	4414,16	22 647,6	16,3	22 631,3
	4417,34	22 631,3	20,1	
	4421,28	22 611,2		
2	—	—	—	22 327,4
3	4535,43	22 042,1	15,7	22 025,9
	4538,66	22 026,4	20,0	
	4542,78	22 006,4		
4	4597,89	21 742,7	16,1	21 726,5
	4601,29	21 726,6	19,5	
	4605,42	21 707,1		
5	4661,61	21 445,5	16,3	21 429,2
	4665,15	21 429,2	19,6	
	4669,43	21 409,6		
6	4727,33	21 147,3	14,3	21 133,6
	4730,55	21 133,0	18,2	
	4734,61	21 114,8		
7	—	—	—	20 839,7
8	4861,86	20 562,2	14,8	20 547,2
	4865,42	20 547,4	19,2	
	4869,90	20 528,2		
9	4931,55	20 271,6	15,5	20 256,0
	4935,34	20 256,1	17,4	
	4939,57	20 238,7		
10	—	—	—	19 965,8
11	5076,5	19 693	12	19 676,6
	5079,6	19 681	15	
	5083,4	19 666		
12	5149,7	19 413	16	19 388,1
	5153,9	19 397	16	
	5158,1	19 381		

3. die Annahme, daß wir es hier mit einer Triplettserie (deren Linien auf dem positiven, negativen und dem Nullzweige der Fortratschen Parabel liegen) zu tun haben, würde zu dem Ergebnis führen, daß die Rotationsquantenzahl des Bi-Moleküls $m = 437$ sei, was als unwahrscheinlich anzusehen ist.

Die Abhängigkeit der Dublettabstände von der Rotationsquantenzahl wird später noch genauer besprochen werden.

Die Wellenlängen der Linien, an Hand der Hartmannschen Formel berechnet, sowie die entsprechenden Wellenzahlen sind in der Tabelle 1 angegeben.

Die Intensitäten der Serienglieder, visuell geschätzt, weisen eine unstete Abnahme in der Richtung der langen Wellen auf. Es werden deutliche Schwankungen in der Intensitätsabnahme beobachtet. Einige Serienglieder, wie das zweite, siebente und zehnte, treten auf der Platte nicht auf, andere (wie z. B. das vierte) sind bedeutend schwächer als die folgenden. Die letzten Glieder, das elfte und zwölfte, sind derart schwach, daß die für sie angegebenen Zahlenwerte nur als annähernd zu betrachten sind. Die Struktur der Tripletts aller Serienglieder weist keine Unterschiede auf. Im zweiten, siebenten und zehnten Glied fehlen gleichzeitig beide Rotationsdubletts; es wurde daher angenommen, daß beide Serien 4358 sich nur durch verschiedene Stufen der Molekülrotationsenergie unterscheiden; der Elektronensprung sowie die Änderung der Kernschwingungsenergie des Moleküls sind in beiden Serien dieselben. Die Anwesenheit von anti-Stokesschen Gliedern wurde nicht nachgewiesen, was zu der Annahme führte, daß die Linie 4358 Å vom Molekül im schwingungslosen Zustand absorbiert sei. Auf Grund dieser Annahme wurde für die beiden Serien 4358 folgende Serienformel abgeleitet:

$$\nu = 23092{,}0 - 309{,}16\,(p + {}^1/_2) + 1{,}408\,(p + {}^1/_2)^2 - 0{,}0304\,(p + {}^1/_2)^3$$
$$p = 0, 1, 2, \ldots \qquad (1)$$

Die nach der Formel (1) berechneten Wellenzahlen sind in der fünften Vertikalreihe der Tabelle 1 angegeben. Die Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Werten ist befriedigend.

II. Die Rotationsdublettserie, die durch die Linie 5461 Å erregt wird, erstreckt sich von etwa 5170 Å bis zur Empfindlichkeitsgrenze der Platte nach der Richtung der langen Wellen hin. Sie besteht aus fünf positiven und sechs negativen Gliedern. Die Wellenlängen sowie die entsprechenden Wellenzahlen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Die durch die Hg-Linie 5460,74 Å erregte Resonanzserie.

Ordnungszahl	λ_{Luft} Å	$\nu_{\text{vac beob.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\nu_{\text{vac ber.}}$ cm^{-1}
0	5170,32	19 335,1	11,4	19 335,8
	5173,47	19 327,7		
1	5216,46	19 164,4	12,4	19 163,2
	5219,87	19 152,0		
2	5263,80	18 992,1	11,3	18 991,1
	5266,93	18 980,8		
3	5312,46	18 818,1	12,8	18 819,5
	5316,10	18 805,3		
4	5361,23	18 646,9	13,0	18 648,4
	5364,99	18 633,9		
5	5410,01	18 478,8	—	18 477,9
Hg	5460,74	18 309,0	—	18 307,7
7	5511,81	18 137,5	—	18 137,8
8	5564,09	17 967,1	14,3	17 968,3
	5568,52	17 952,8		
9	5616,57	17 799,3	11,8	17 799,1
	5620,26	17 787,5		
10	5671,71	17 626,2	12,7	17 630,1
	5675,78	17 613,5		
11	5722,67	17 469,3	11,7	17 461,4
	5726,50	17 457,6		

Die Intensitäten der einzelnen Glieder (ebenfalls visuell abgeschätzt) unterliegen geringeren Schwankungen, als die der oben beschriebenen Serien; fehlende Glieder werden nicht nachgewiesen. Von der graphischen Darstellung der Funktion $\nu = f(p)$ ausgehend, wird festgestellt, daß die kurzwellige Dublettlinie die Resonanzlinie ist. Im fünften sowie auch im siebenten Serienglied tritt ausschließlich die kurzwellige Linie auf; es ist möglich, daß die entsprechende langwellige Dublettlinie infolge der bedeutenden Schwärzung der Platte in der Nähe der erregenden Linie unsichtbar ist. Es ist unwahrscheinlich, daß die Serie noch weitere, auf der Platte unsichtbare anti-Stokessche Glieder enthält, da die ersten Glieder eine bedeutende Intensität aufweisen. Indem wir annehmen, daß die Absorption der Linie 5461 Å dem Molekülsprung vom sechsten Energieniveau der Kernschwingung als Anfangszustand entspricht, erhalten wir für die Serie 5461 folgende Serienformel:

$$\nu = 19422{,}4 - 173{,}30\,(p + {}^1/_2) + 0{,}324\,(p + {}^1/_2)^2 - 0{,}0075\,(p + {}^1/_2)^3 \qquad p = 0, 1, 2, \ldots \qquad (2)$$

Die nach der Formel (2) berechneten Werte für die Wellenzahlen stimmen innerhalb der Meßfehler (ebenso wie für die oben beschriebenen Serien) mit den beobachteten überein (Tabelle 1, Vertikalreihe 3 und 5).

III. Der Vergleich der beiden Serienformeln liefert uns den Beweis, daß die Energieniveaus der Kernschwingung in den Endzuständen des Moleküls für die Serien 4358 und die Serie 5461 bedeutende Differenzen aufweisen. Die Erklärung dieser Erscheinung erfordert weitere experimentelle Forschung. Vom Dublettabstand $\Delta\nu$ ausgehend, wurde die Rotationsquantenzahl gemäß der Beziehung

$$\Delta\nu = \frac{h}{2\pi^2 J}(m' + {}^1/_2)$$

berechnet, wobei h die Plancksche Konstante, J das Trägheitsmoment des Bi-Moleküls und m' die Rotationsquantenzahl des erregten Moleküls darstellen. Das Trägheitsmoment des Bi-Moleküls ist annähernd berechnet worden unter der Voraussetzung, daß die Bi-Moleküle im Dampfzustand bei 800° C zweiatomig seien und daß ihre zwischenatomare Entfernung im Vergleich mit der kleinsten Entfernung zwischen den Kristallatomen um 10% kleiner sei. Der berechnete Wert der Rotationsquantenzahl kann demzufolge nur als annähernd betrachtet werden.

Für die Serien, die durch die Linie 4358 Å erregt wurden, ist $m' = 241$ (die langwellige Serie) bzw. 196 (die kurzwellige Serie); für die Serie 5461 ist $m' = 144$. Aus dem Äquipartitionsgesetz folgt bei 800° C die Rotationsquantenzahl $m = 190$. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Werte für m sind von derselben Größenordnung. Die Dublettabstände der Serie 5461 sind in allen Gliedern innerhalb der Meßfehler konstant (Tabelle 2, Vertikalreihe 4); in den Serien 4358 wird dagegen eine Abnahme der Dublettabstände mit wachsender Ordnungszahl der Glieder beobachtet (Tabelle 1, Vertikalreihe 4). Diese Abnahme sowie der hohe Wert des Koeffizienten bei p^3 [in der Serienformel (1)], weisen darauf hin, daß die intramolekulare Bindung bei Molekülen, die die Serien 4358 emittieren, als (ziemlich) stark anharmonisch zu betrachten ist.

Neben den erwähnten Resonanzserien und der Atomlinie 4723 Å enthält das Fluoreszenzspektrum des Bi-Dampfes (unter den oben beschriebenen Bedingungen) zwischen den Gliedern der Serie 5461 noch eine Reihe von schwachen, in regelmäßigen Abständen voneinander entfernten Linien, sowie auch eine schmale, gleichmäßig geschwärzte Bande, die sich an das achte Serienglied anschließt. Die Entstehung dieser Linienreihe sowie der Bande ist unbekannt.

Die bei verschiedenen Temperaturen des gesättigten Bi-Dampfes aufgenommenen Fluoreszenzspektren weisen ausschließlich Intensitätsunterschiede auf. Bei 600° C (der entsprechende Dampfdruck beträgt

$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm) wurde eine bedeutend schwächere, bei 900° C (1,1 mm Dampfdruck) eine stärkere Intensität als bei 800° C beobachtet.

IV. *Die Meßfehler*, die bei der Berechnung der Wellenlängen gemacht werden können, sind von der Lage der Linie, ihrer Intensität und Schärfe abhängig. Für die Serien 4358 beträgt der Fehler kaum 1 Å, für die Serie 5461 etwa 2 Å, mit Ausnahme der letzten Glieder, die nur ungenau bestimmt werden können. Der Meßfehler bei der Berechnung der Dublettabstände ist bedeutend geringer: er beträgt kaum 2 cm^{-1}.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden drei Rotationsresonanzdublettserien erhalten, zwei von ihnen durch die Linie 4358 Å, die dritte durch die Linie 5461 Å erregt. Beide Dublettserien 4358 bilden durch Überlagerung eine scheinbare Triplettserie. Es wurde festgestellt, daß die Kernschwingungsquanten in den Endzuständen des Moleküls für die Serien 4358 und die Serie 5461 verschieden sind.

2. Ferner wurden die Dublettabstände berechnet und die den untersuchten Serien entsprechenden Rotationsquantenzahlen (des erregten Moleküls) bestimmt. Es wurde in den Serien 4358 eine Abnahme der Dublettabstände mit wachsender Ordnungszahl der Glieder nachgewiesen. Aus dieser Abnahme sowie auch aus dem hohen Wert des Koeffizienten bei p^3 [in der Serienformel (1)] wurde auf die ziemlich starke anharmonische Bindung bei Molekülen, die die Serien 4358 emittieren, geschlossen.

Ich benutze die Gelegenkeit, um Herrn Prof. Dr. S. Pienkowski an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die Zuweisung des Themas und wertvolle Ratschläge im Laufe der Untersuchung auszusprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Über eine experimentelle Methode zur Prüfung der Proportionalität der trägen und gravitierenden Masse.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **M. Rózsa** und **P. Selényi** in Budapest.

(Eingegangen am 27. Juli 1931.)

Aus den klassischen Untersuchungen von Eötvös und seiner Mitarbeiter ist es bekannt, daß — insofern das Verhältnis zwischen träger und gravitierender Masse für verschiedene Stoffe verschieden ist, also ein Unterschied in den Gravitationskonstanten verschiedener Materialien besteht — dieser Unterschied nicht mehr als $1/10^8$ ihres Wertes beträgt. Bekanntlich beruht der Eötvössche Versuch auf der Erkenntnis, daß — da das Gewicht eines Körpers sich aus der Massenanziehung der Erde und aus der Zentrifugalkraft der Erdrotation zusammensetzt —, das Vorhandensein einer „spezifischen" Gravitation in einer Richtungsverschiedenheit der an selber Stelle auf verschiedene Körper wirkenden Schwerkräfte sich äußern würde. Das Resultat der Eötvösschen Versuche läßt sich also auch so ausdrücken, daß die Niveauflächen der Schwerkraft für verschiedene Stoffe innerhalb der angegebenen Genauigkeitsgrenze identisch sind.

Nun gibt es auch eine alltägliche Beobachtung, welche die Richtigkeit dieser Behauptung beweist. Würde nämlich die Gravitationskonstante eines Körpers von der des Wassers oder von der einer anderen Flüssigkeit verschieden sein, so sollte sich dieser Körper auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmend unter der Wirkung der auftretenden horizontalen Schwerkraftkomponente von selbst nach Norden oder Süden bewegen.

Wir haben uns die Frage gestellt, mit welcher Genauigkeit die an einem schwimmenden Körper mit einfachen Mitteln angestellten Beobachtungen die Identität der Gravitationskonstanten verschiedener Stoffe ergeben, bzw. bis zu welcher Grenze sich die Genauigkeit dieser Methode steigern läßt. Zu diesem Zwecke ließen wir eine magnetisierte Nähnadel

auf einer Wasserfläche schwimmen. Die Wasseroberfläche nimmt infolge der kapillaren Elevation an den Gefäßwänden eine nach oben konkave Gestalt an und die Nadel stellt sich in den magnetischen Meridian ein, ungefähr in der Mitte des Gefäßes. Durch die Annäherung eines Hufeisenmagneten kann auf die Nadel eine translatorische Kraft von bekannter Größe ausgeübt werden und es wurde die Verschiebung beobachtet, welche die Nadel beim Kommutieren dieser Kraft ausführt. Bei Verwendung von einfachen, häuslichen Mitteln und eines 15mal vergrößernden Mikroskops konnten wir die Wirkung einer translatorischen Kraft von 10^{-6} mg noch sicher feststellen. Allerdings können wir aus dieser Beobachtung auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer auf die Nadel wirkenden horizontalen Schwerkraftkomponente noch nicht schließen, weil diese Komponente sich nicht aufheben läßt, und wir wissen nicht, wo die Nadel, welche auf der konkaven Wasseroberfläche eine stabile Gleichgewichtslage besitzt, sich beim Fehlen einer solchen Komponente befinden würde.

Es gibt nun zwei prinzipielle Möglichkeiten, die gestellte Frage mit dieser Methode zu entscheiden. Erstens kann man folgendermaßen verfahren: Man erteilt dem schwimmenden Körper ein indifferentes Gleichgewicht, indem man eine Wasseroberfläche von großer Ausdehnung gebraucht bzw. das Gefäß bis zum Rande vollfüllt, so, daß keine kapillare Elevation entstehen kann. In diesem Falle sollte der Körper auf jeder Stelle der Oberfläche stehen bleiben bzw. — falls eine spezifische Gravitation vorhanden ist — sich ständig nach Süden oder Norden bewegen. Es versteht sich von selbst, daß man dabei durch weitgehende Schutzmaßnahmen die durch die Temperaturunterschiede verursachten Bewegungen möglichst auszuschalten trachtet. Ein zweites Beobachtungsverfahren ergibt sich, wenn man die Massenanziehung der Sonne und die Bewegung der Erde um die Sonne in Betracht zieht. Diese Bewegung erzeugt eine Zentrifugalkraft, welche pro Gramm Masse für jeden Körper dieselbe ist, wogegen die Anziehungskraft der Sonne für verschiedene Stoffe verschieden sein könnte. Aus einem solchen Unterschied würde dann wiederum eine Kraftkomponente entstehen, welche den Körper auf der Wasseroberfläche fortbewegen würde. Diese Bewegung würde eine periodische sein, weil diese Komponente in 24 Stunden zufolge der Erdrotation eine volle Umdrehung ausführt. Aus dem Nichtvorhandensein einer solchen Bewegung kann man ebenfalls eine obere Grenze für den Unterschied der Gravitationskonstanten ableiten. Für die Beurteilung der erreichbaren Genauigkeit mögen folgende Angaben dienen: Beträgt

der Unterschied der Gravitationskonstante des Wassers und eines anderen Körpers $1/10^8$ ihres Wertes, so ist unter 45^0 geographischer Breite die entlang der Wasserfläche wirkende Schwerkraftkomponente der $1{,}5 \cdot 10^{11}$-te Teil der ganzen Schwerkraft. Die aus der Sonnenanziehung sich ergebende ähnliche Komponente ist etwa dreimal so klein, doch wird dieselbe in 12 Stunden „kommutiert". — In unseren ganz primitiven Versuchen konnten wir bereits eine horizontale Kraft von $1/10^8$ des Körpergewichts beobachten. Gelingt es, die Methode noch ungefähr 1000fach zu verfeinern, so wäre damit die Genauigkeit des Eötvösschen Versuches erreicht. Wir hoffen über diesbezügliche Versuche demnächst berichten zu können.

Budapest, den 16. Juni 1931.

Die Herstellung von empfindlichen Vakuumthermoelementen und Vakuumthermorelais durch kathodische Zerstäubung.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Z. Klemensiewicz** und Frl. **Z. Wąsowicz** in Lemberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Juli 1931.)

Durch kathodische Aufstäubung metallischer Leiter auf dünne isolierende Schichten wurden Vakuumthermoelemente und Vakuumthermorelais von hoher Empfindlichkeit und geringer Trägheit erhalten und deren Charakteristiken aufgenommen.

Wir haben vor etwa zwei Jahren Versuche unternommen, um sowohl Thermoelemente als auch Thermorelais von hoher Empfindlichkeit und geringer Trägheit durch kathodische Zerstäubung von in der thermoelektrischen Spannungsreihe möglichst entfernten Gliedern zu gewinnen. Inzwischen ist die Arbeit von Burger und van Cittert erschienen, in welcher dasselbe Problem mit etwas anderen Mitteln in Angriff genommen wurde[1]).

Es ist zu beachten, daß im allgemeinen Metalle mit hoher Thermokraft zugleich geringe elektrische Leitfähigkeit haben, wodurch bei dünnen Schichten der Widerstand zu sehr anwächst. Andererseits aber wird auch die Wärmeleitung wegen des Wiedemann-Franzschen Gesetzes kleiner, so daß man die Dicke etwas höher nehmen kann. Beim Thermorelais ist es jedenfalls besser, das schlechter leitende Metall für das Mittelstück zu gebrauchen, auch haben wir die Breite zwischen 1 bis 2 mm gewählt, also etwas größer als die anderen Autoren. Die Länge des mittleren Teiles betrug bei den Relais 1,5 bis 4 mm.

Wir haben als negatives Glied Wismut, als positives Tellur gewählt, versuchsweise aber auch Zusammenstellungen mit anderen Metallen ausprobiert und beabsichtigen noch weiter mit Silicium und metallisch leitenden Verbindungen zu arbeiten.

Anfänglich haben wir uns auch bemüht, ohne Unterlage auszukommen und sind nachher zu etwa 1 μ und darunter dicken Glimmerschichten übergegangen, die sich sehr gut bewährt haben.

---

[1]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **66**, 210, 1930.

Die Zerstäubung wurde unter einer Glasglocke im Wasserstoff- bzw. Stickstoffstrom von etwa 2 mm Druck ausgeführt. Die einem Transformator entnommene Spannung wurde durch ein Kenotron gleichgerichtet. Wir erhielten so leicht etwa 80 mA bei 2000 Volt mittlerer Spannung. Die teilweise mit Glimmer abgedeckten etwa 3 bis 4 cm^2 großen Glimmerplättchen lagen einige Millimeter von der Kathode entfernt. Die Zerstäubung dauerte je nach dem angewandten Metall 10 bis 80 Minuten und mußte beim Wismut nach je 15 Sekunden unterbrochen werden, da sonst die Kathode zu schmelzen begann.

Die fertige Schicht wurde dann in 1 bis 2 mm dünne Streifen geschnitten, es erwies sich aber als möglich, auch erheblich schmälere Streifen zu gewinnen, wenn man das Plättchen vorher in Paraffin eingebettet hatte.

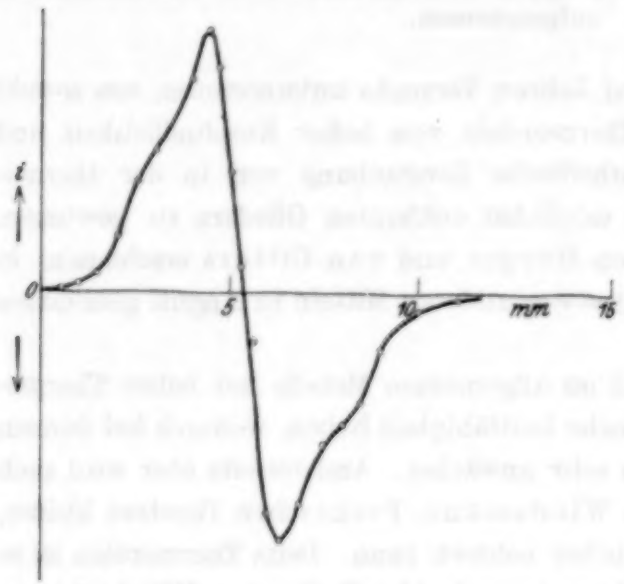


Fig. 1.

Die mit Tellur zusammengesetzten Elemente und Relais brauchen nicht besonders geschwärzt zu werden, da dieses Metall unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine matte, tiefschwarze Oberfläche bekommt. Wismut fiel dagegen grau aus. Die Streifen wurden dann an Elektroden der normalen Glühlampenkörper angeklemmt und in evakuierte Röhren eingeschmolzen, wobei während des Evakuierens $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt wurde. Darüber hinaus zu erhitzen ist nicht ratsam, weil die leicht flüchtigen Metalle (Wismut) dabei verdampfen. Dieselbe Gefahr liegt während der Benutzung besonders bei Antimon vor.

Nachdem fertige Elemente auf der Brücke eines kleinen Komparators montiert worden waren, wurde auf dem Streifen der Faden einer Glühlampe abgebildet. Durch Verschieben des Elements in der Längsrichtung mittels der Komparatorschraube und gleichzeitiges Beobachten der Thermokraft erhält man eine Charakteristik des betreffenden Elementes, wie sie etwa für ein Bi-Te-Bi-Relais in Fig. 1 dargestellt ist. Hierbei sind auf der X-Achse Verschiebungen in Millimeter, auf der Y-Achse die zugehörigen

Ausschläge eines mäßig empfindlichen Galvanometers von 130 Ohm Widerstand aufgetragen. Man sieht, daß, bis auf die allernächste Nähe der Lötstellen, die Verschiebung des Lichtzeigers zwischen denselben eine genau proportionale Änderung der Thermokraft, entsprechend dem fast geradlinigen Verlauf des mittleren Kurventeiles, ergibt. Für die Empfindlichkeit ist einerseits die Neigung dieses Kurventeiles, andererseits aber die Reproduzierbarkeit des Nullstandes maßgebend. Die letztere hängt wesentlich von der Temperaturkonstanz im ganzen Kreise ab.

Solche Charakteristiken wurden für jedes einzelne Element und Relais aufgenommen, wobei sich zeigte, daß Streifen von denselben Metallpaaren, oft direkt von denselben Plättchen abgeschnitten, erhebliche Empfindlichkeitsunterschiede untereinander aufwiesen. Da auch Widerstände verschieden hoch ausfielen, vermuten wir, daß dies durch Spaltung der Glimmerunterlage und die dadurch verursachte Durchlöcherung der Metallschicht bedingt wird. Jedenfalls muß man, um möglichst empfindliche Elemente zu bekommen, sie aus einem größeren Vorrat aussuchen.

Tabelle 1.

Metallkombination	Länge des Mittelstücks in mm	Max. Ausschlag Galv. 130 Ohm	Widerstand in Ohm
Ni Bi Ni	3,6	182	480
Ni Bi Ni	3,5	149	320
Cu Bi Cu	3,2	44	320
Bi Te Bi	1,9	136	1600
Bi Te Bi	2,3	144	2100
Bi Te	—	271	1940
Cu Te Cu	1,8	216	1040
Cu Te Cu	2,1	193	1200

Schon deswegen ist der Vergleich der verschiedenen Metallkombinationen untereinander schwer durchführbar. Einige Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es ist dabei noch folgendes zu beachten. Um möglichst intensive Belichtung zu bekommen muß das Element sich genau in der Bildebene befinden und die Bildqualität sehr gut sein. Es wäre deswegen angezeigt, nur eine auf sphärische und chromatische Aberration bis ins Ultrarot korrigierte Optik anzuwenden und Einstellungsfehler zu vermeiden. Andererseits ist es nötig, um die empfindlichen, aber hochohmigen Elemente auszunützen, Instrumente von einem viel höheren Widerstand zu benutzen, als es die üblichen Drehspulgalvanometer sind. Ein Saitengalvanometer, das uns aber leider nicht zur Verfügung stand, wäre zur Erzielung der höchsten Empfindlichkeit besonders geeignet, da es zudem

die nötige kurze Einstellungszeit aufweist. Es wäre dann möglich, auch die Einstellungszeit der Elemente durch weitere Abnahme der Schichtdicke noch etwas herunterzudrücken.

Andererseits ist es sehr gut möglich, auf dieselbe Weise Kombinationen aus gutleitenden Metallen (Ag, Cu, Ni, Fe) zu gewinnen, die bei geringem Widerstand immerhin ansehnliche Thermokräfte aufweisen und mit geeigneten Meßinstrumenten (Schleifengalvanometer) doch große Ausschläge bei kurzer Einstellungszeit geben würden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß es durch kathodische Aufstäubung metallischer Leiter auf dünne isolierende Schichten verhältnismäßig leicht gelingt, Vakuumthermoelemente zu erhalten, deren Eigenschaften in weiten Grenzen variiert und der betreffenden Untersuchung angepaßt werden können.

Lemberg, I. Physikalisches Institut d. Techn. Hochschule Lwów.

Autorenregister.

Akulov, N. S. Über magnetische Strukturanalyse. I. S. 764.

Ball, G. N. s. Ghosh, P. N.

Barnóthy, Jenö u. Forró, Magdalene. Das Wesen der Ultrastrahlung. S. 778.

Bauer, H. Verwendung des Spitzenzählers bei Messungen äußerer lichtelektrischer Wirkung. S. 532.

Bethe, H. Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette. S. 205.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A.

Boas, W. und Schmid, E. Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. III. Aluminium. S. 703.

Bötzkes, Max. Zur Teilabsorption von Röntgenstrahlung. S. 151.

Butkow, K. Absorptionsspektren einiger Quecksilber- und Cadmiumhalogenide im Dampfzustand. S. 678.

Coehn, Alfred und Jürgens, Hans. Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. II. Widerstandsmessungen. S. 179.

Dahl, O. u. Pfaffenberger, J. Anisotropie in magnetischen Werkstoffen. S. 93.

Ekefors, Erik. Vakuumfunkspektren von Kalium und Calcium im Gebiete 100 bis 1100 Å. S. 53.

Fakidow, Ibrahim s. Kikoin, J.

Fermi, E. Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds. S. 250.

— und Rasetti, F. Über den Ramaneffekt des Steinsalzes. S. 689.

Forró, Magdalene s. Barnóthy, Jenö.

Fri[illegible], S. Zur Hyperfeinstruktur in d[illegible]pektren einiger Elemente. S. 89.

Fröh[illegible], Herbert. Der Schroteffekt na[illegible] der Quantenmechanik. S. 715.

Gebauer, R. und Rausch von Traubenberg, H. Über die Abhängigkeit der Intensität und Linienschärfe der Starkeffektkomponenten von H_γ von der Feldstärke. S. 291.

Ghosh, P. N. und Ball, G. N. Die ultravioletten Banden des Phosphoroxyds. S. 362.

Green, J. B. und Wulff, John. Der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur des Thallium II. S. 593.

Güntherschulze, A. s. Meyer, Konrad.

— und Betz, Hans. Die Konstanz der Dielektrizitätskonstanten bei extrem hohen Feldstärken. S. 106.

— und Keller, F. Der Astonsche Dunkelraum. S. 238.

— — Eine neue Erscheinung im Dunkelraum der Glimmentladung. S. 246.

Hámos, L. v. und Thiessen, P. A. Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper. (I. Mitteilung.) S. 442.

Hess, V. F. und Pforte, W. S. Über die solare Komponente der Ultrastrahlung. S. 171.

Hori, Takeo. Das Emissionsspektrum des Natriumhydrids. S. 478.

— und Okazaki, A. Die magnetische Rotationsdispersion des Schwefels im Lösungszustand. S. 350.

Hylleraas, Egil A. Über die Elektronenterme des Wasserstoffmoleküls. S. 739.

Inge, Lydia u. Walther, Alexander. Elektrische Entladungen in Steinsalz. S. 627.

Ittmann, G. P. Zur Theorie der Störungen in Bandenspektren. S. 616.

Jürgens, Hans s. Coehn, Alfred.
Kast, W. Anisotrope Flüssigkeiten („Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. S. 39.
Keller, F. s. Güntherschulze, A.
Kersten, Martin. Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften des Nickels von den elastischen Spannungen. S. 553.
Keyston, J. E. s. Schüler, H.
Kikoin, J. und Fakidow, Ibrahim. Halleffekt in flüssigen Metallen. S. 393.
Klemensiewicz, Z. und Wąsowicz, Z. Die Herstellung von empfindlichen Vakuumthermoelementen und Vakuumthermorelais durch kathodische Zerstäubung. (Vorläufige Mitteilung.) S. 817.
Kreielsheimer, K. Zur Messung des Widerstandes von Drähten bei Hochfrequenz. S. 260.
Kremenewsky, N. Über die Bandenabsorption des Quecksilberdampfes im äußersten Ultraviolett. S. 792.
Krishnan, K. S. Das magnetische Verhalten von Ammoniummanganosulfat-Hexahydrat bei niedrigen Temperaturen. S. 137.
Lang, R. J. und Sawyer, R. A. Das erste Funkenspektrum des Indiums, In II. S. 453.
Leiss, Carl. Über die bei Monochromatoren für das Ultraviolett erreichbare spektrale Reinheit. S. 156.
— Bemerkungen zu der Mitteilung von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott. S. 161.
Liebmann, Gerhard. Die Gesamtstrahlung einiger Oxyde. S. 416.
Lindsay, G. A. Über die Feinstruktur in der K-Absorptionskante von Kalium. S. 735.
Linnik, W. Eine Methode zur Untersuchung der Aberrationen von photographischen Objektiven. S. 389.
Lukirsky, P., Sosina, A., Wekschinsky, S. und Zarewa, T. Versuche über die Eigenschaften der Atomschichten. S. 306.
—, P. I. und Ptizyn, S. W. Über die Absorption des metastabilen und ionisirten Stickstoffs durch Magnesium. S. 339.
Malov, N. N. Die Permeabilität der Ferromagnetika in hochfrequenten elektromagnetischen Feldern. S. 30.
Mandel, Heinrich. Über dynamische (quantentheoretische) Erweiterung des Relativitätsprinzips. S. 26.
Meyer, Konrad und Güntherschulze, A. Kathodenzerstäubung in Quecksilberdampf bei sehr geringen Drucken. S. 279.
Mindt, Walter. Vorschlag zu Versuchen über die Mitführung von Energiestrahlung. S. 552.
Neufeldt, H. Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente, gemessen mit dem Elektronenzählrohr. S. 412.
Nishiyama, Zenji. Über den elektrischen Widerstand des Kohlenstoffs. S. 600.
Okazaki, A. s. Hori, T.
Parys, Janina. Über die Resonanzserien des Wismutdampfes. S. 807.
Pfaffenberger, J. s. Dahl, O.
Pforte, W. S. s. Hess, V. F.
Press, A. Berichtigung. S. 278.
Prins, J. A. Zur Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Ionenlösungen. S. 445.
Ptizyn, S. W. s. Lukirsky, P. I.
Racah, Giulio. Zur Theorie der Hyperfeinstruktur. S. 431.
Rafałowski, S. Über dauernde Veränderungen bei der Fluoreszenz des Hämatoporphyrins. S. 798.
Rasetti, F. s. Fermi, E.
Rausch von Traubenberg, H. s. Gebauer, R.
Ray-Chaudhuri, D. P. Druckverschiebung des Curiepunktes in Nickel. S. 473.
Reeger, Ernst. Experimentaluntersuchungen über Magnetophotophorese. S. 646.
Regler, F. Neue Methode zur Untersuchung von Faserstrukturen und zum Nachweis von inneren Spannungen an technischen Werkstücken. S. 371.
Reinkober, O. Zur Frage der Beeinflußbarkeit der radioaktiven Zerfallsgeschwindigkeit durch γ-Strahlen. S. 460.

Rijanoff, S. Photoelektrische Eigenschaften der unter der Wirkung von Wasserstoffatomen geänderten Kaliumoberfläche. S. 325.

Rosenfeld, L. Zur korrespondenzmäßigen Behandlung der Linienbreite. S. 273.

Rózsa, M. und Selényi, P. Über eine experimentelle Methode zur Prüfung der Proportionalität der trägen und gravitierenden Masse. (Vorläufige Mitteilung.) S. 814.

Ryde, Nils. Über den Einfluß elektrischer Felder auf die Linien des ultravioletten Neonspektrums (Ne I und Ne II). S. 124.

Sawyer, R. A. s. Lang, R. J.

Schmid, E. s. Boas, W.

Schmidt, Barbara. Über die Kristallstruktur des Holzes. S. 696.

Schotzky, K. F. s. Seemann, H.

Schüler, H. und Keyston, J. E. Eine Bemerkung über Intensitätsänderungen von Hyperfeinstrukturlinien. S. 413.

Schütz, Wilhelm. Über den Zusammenhang von Linienabsorption und Helligkeit einer Spektrallinie. S. 301.

Schulz, H. Refraktometrische Messungen an Planparallelplatten. S. 551.

Seemann, H. und Schotzky, K. F. Elektronenreflexion in Metallröntgenröhren mit Hohlanode und Hohlkathode. S. 1.

Seidl, F. Das Zustandekommen und die Beeinflussung der fallenden Charakteristik des Schwingkristalls. S. 227.

Selner, P. Experimentaluntersuchungen über Elektrophotophorese. S. 658.

Selényi, P. s. Rózsa, M.

Solomon, J. Nullpunktsenergie der Strahlung und Quantentheorie der Gravitation. S. 162.

Sosina, A. s. Lukirsky, P.

Steenbeck, Max. Eine neue Form des Geigerschen Spitzenzählers. S. 422.

Svensson, Börje. Beiträge zu den Versuchen, den Starkeffekt in Bandenspektren experimentell nachzuweisen. S. 450.

Tamm, Ig. Die verallgemeinerten Kugelfunktionen und die Wellenfunktionen eines Elektrons im Felde eines Magnetpoles. S. 141.

Thiessen, P. A. s. Hámos, L. v.

Trumpy, B. Die kontinuierliche Absorption in Lithium- und Natriumdampf. Experimentelle und theoretische Untersuchungen. S. 720.

Vegard, L. Die Kristallstruktur von N_2O_4. S. 299.

— Mischkristallbildung in Molekülgittern durch Austausch der Moleküle. S. 465.

Vrkljan, V. S. Versuch einer einfachen Theorie der Röntgenspektren auf wellenmechanischer Grundlage. S. 403.

Walther, Alexander s. Inge, Lydia.

Wąsowicz, Z. s. Klemensiewicz, Z.

Wekschinsky, S. s. Lukirsky, P.

Wilflinger, Erika. Über die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität und vom Gasdruck. S. 666.

Wulff, John s. Green, J. B.

Zarewa, T. s. Lukirsky, P.